Kolloidchemische Untersuchungen an Pektinstoffen

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Hans Erwin Deuel, dipl. ing. agr.

aus Geroldswil (Kanton Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Pallmann
Korreferent: Herr Priv.-Doz. Dr. H. Geßner

Bern / Buchdruckerei Büchler & Co. / 1943

Separatabdruck aus: „Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft“
1943, Band 53
(Als Sonderdruck ausgegeben am 5. August 1943)

Kolloidchemische Untersuchungen an Pektinstoffen.

Von *Hans Erwin Deuel.*

Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.
Vorstand: Prof. Dr. H. Pallmann.

Eingegangen am 7. Mai 1943.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung 221

B. Potentiometrische Untersuchungen an wässrigen Lösungen von Pektinstoffen 224

1. Kontinuierliche Elektrotitration von Pektinlösungen verschiedener Konzentration. Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstanten des Pektins 224
2. Wasserstoffionenaktivität der Pektinlösungen. Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstanten 226
3. Vergleichende Elektrotitration von Pektin- und d-Galakturonsäurelösungen 229
4. Wasserstoffionenaktivität von d-Galakturonsäurelösungen mit und ohne NaCl-Zusatz 230
5. Kontinuierliche Elektrotitration von Pektinlösungen bei Zusatz von NaCl oder KCl 231
6. Kontinuierliche Elektrotitration von Pektinlösungen mit NaOH und Rücktitration der Na-Pektatlösungen mit H_2SO_4 234
7. Bestimmung des Pektingehaltes und des Äquivalentgewichtes durch Elektrotitration 235
8. Diskontinuierliche Elektrotitration von Pektinlösungen mit NaOH und Rücktitration mit H_2SO_4 238
9. Besprechung der Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung der Literatur 239

C. Verseifung von Pektinstoffen 245

1. Verseifung des Pektins mit NaOH im homogenen und heterogenen System 245
2. Verseifung des Pektins mit NH_4OH im homogenen System 250
3. Verseifung des Protopektins im Apfeltrester durch NaOH und NH_4OH unter gleichzeitiger Extraktion der mobilisierten Pektinstoffe . . . 252
4. Verseifung des Pektins mit Wasserstoffionen 252
5. Besprechung der Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung der Literatur 255

D. Viskosimetrische Untersuchungen an Lösungen von Pektinstoffen . . . 258

1. Viskosität von Solen 258
2. Viskosität von Nitropektin in Aceton 260
3. Viskosität wässriger Lösungen von Pektinstoffen (Allgemeines) . . 265

Seite

4. Viskosität wässriger Pektinlösungen bei Zusatz verschiedener Mengen von NaCl 266
5. Viskosität verschieden konzentrierter, wässriger Pektinlösungen ohne und mit Zusatz von NaCl 267
6. Viskosität von Pektinen verschiedenen Äquivalentgewichtes bei Zusatz von NaCl 268
7. Viskosität von Natriumpektaten verschiedener Kettenlänge bei Zusatz von NaCl 272
8. Viskosität von Natriumpektat-Lösungen in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur 275
   a) Messungen in n/20-NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen 275
   b) Messungen in n/10-NaCl-Lösung bei 20° C 275
   c) Messungen in verschieden konzentrierten NaCl-Lösungen bei 20° C 277
9. Viskosität von Pektinen und Natriumpektinaten verschiedenen Äquivalentgewichtes 278
10. Viskosität von zwei Natriumpektaten in wässriger Lösung 281
   a) Messungen bei Zusatz verschiedener Elektrolyte 281
   b) Messungen bei Zusatz von Dinatriumphosphat 282
   c) Messungen bei Zusatz verschiedener Pufferlösungen 283
11. Viskosität gepufferter Pektinlösungen 283
12. Viskosität von Pektinlösungen bei Zusatz von Säuren 285
13. Viskosität wässriger Lösungen von Pyridinpektinat und Pyridinpektat 287
   a) Einfluß der Pyridinkonzentration 287
   b) Einfluß des Äquivalentgewichtes des Pyridinpektinates bei 20 und 40° C 288
   c) Einfluß des Zusatzes niedermolekularer anorganischer Salze . . . 290
   d) Einfluß der Konzentration an Nikotin- bzw. Pyridinpektat . . . 291
   e) Einfluß der Temperatur 292
   f) Einfluß der Strömungsbedingungen 293
14. Besprechung der Literatur über die Viskosität wässriger Pektinlösungen 294
15. Besprechung der Versuchsergebnisse 300
   a) Vergleich mit niedermolekularen Elektrolyten 300
      a_1) Einfluß der Konzentration 301
      a_2) Einfluß des Neutralisationsgrades 301
      a_3) Einfluß von Elektrolytzusatz 302
      a_4) Besonderheiten der hochmolekularen Elektrolyte 303
   b) Kettenlänge des Pektinmoleküls 304
   c) Äquivalentgewicht des Pektins 305
   d) Bedeutung anderer Untersuchungsmethoden neben viskosimetrischen Messungen 307

E. Zusammenfassung 308

F. Literaturverzeichnis 311
1. Literatur über Pektinstoffe 311
2. Übrige Literatur 314

(Die arabischen Zahlen hinter den Autorennamen im Text beziehen sich auf das Literaturverzeichnis.)

A. Einleitung.

Das *Pektin*, eine im Pflanzenreich weitverbreitete Substanz, wird heute als *Methylester der Polygalakturonsäure* betrachtet. Meist ist die Methoxylierung nur eine partielle; daher kann man das Pektin als eine mehr oder weniger « wasserlösliche », *hochpolymere Säure* oder wegen der Fadenform der Makromoleküle nach der Staudingerschen Nomenklatur (Staudinger, 185) als *heteropolares Linearkolloid* bezeichnen. Trotz der relativ wenigen und einfachen Bausteine des Pektinmoleküls ist die Konstitution noch nicht völlig geklärt. So herrscht noch eine Unsicherheit über die Art der glukosidischen Bindung zwischen den Galakturonsäureringen (Levene, Meyer und Kuna, 51; Beaven, Jones und Smith, 4). Neuerdings betonen Lüdtke und Felser (54), daß die moderne Auffassung des Pektins als Methylester der Polygalakturonsäure, der vor allem die viel kompliziertere Konstitutionsformel Ehrlichs (23) gegenübersteht, noch nicht exakt bewiesen sei. Lüdtke und Felser sind der Meinung, daß wenigstens beim Pektin des Flachses Arabinose und eine bisher noch unbekannte Substanz an das Makromolekül durch Hauptvalenzbindungen geknüpft sind. Es soll hier auf eine allgemeine Behandlung des Pektins an Hand der Literatur verzichtet werden, da eine größere Anzahl neuerer, zusammenfassender Darstellungen über das Pektin vom botanischen, chemischen und technischen Gesichtspunkt aus mit reichlichen Literaturzitaten vorliegt (z. B. Ehrlich, 22; Ehrlich, 23; Bonner, 13; Norman, 64; Ripa, 73; Schneider und Bock, 77; Hinton, 37; Meyer, 59; Bock, 7; Hirst, 39; Bock, 8; Henglein, 34; Lüdtke, 53).

In der Literatur über Pektinstoffe werden sehr viele, teils recht unklare und unscharf definierte Bezeichnungen verwendet. In dieser Arbeit sollen alle Begriffe wie Pektinogen, Pektose, Pektolsäure, Gelpektolsäure, Pektolaktonsäure, Hydratopektin, Hydropektin, Alkalipektin, Säurepektin usw. vermieden werden. Nur die in Tabelle 1 angegebene *Nomenklatur*, die in der amerikanischen Literatur üblich ist, soll Verwendung finden.

Über die Größe des Molekulargewichtes sagen diese Bezeichnungen nichts aus. Sofern ein Produkt nicht eindeutig nach obiger Nomenklatur bezeichnet werden kann, soll einfach von *Pektinstoff* gesprochen werden. Unter Pektinstoff wird also ein Produkt verstanden, das mehr oder weniger reich an Polygalakturonsäure ist.

Die Eigenschaften der verschiedenen Pektine, besonders das stark interessierende Gelierungsvermögen, sind sehr variabel. Ein Pektinpräparat läßt sich jedoch, entsprechend den heutigen Kenntnissen, weit-

Tabelle 1.
Nomenklatur der Pektinstoffe.

	Bezeichnung des Salzes	Chemische Charakterisierung
Pektinsäure . . . . . (pectic acid)	*Pektat* (pectate)	Polygalakturonsäure
Pektin . . . . . (pectin, pectinic acid)	*Pektinat* (pectinate)	partiell (oder total) mit Methylalkohol veresterte Polygalakturonsäure
Protopektin . . . . . (protopectin)	—	wasserunlösliche, im pflanzlichen Gewebe in unbekannter Weise verankerte Pektinstoffe

gehend durch die Angabe des Molekulargewichtes, des Äquivalentgewichtes und des Reinheitsgrades charakterisieren:

1. *Molekulargewicht* (Kettenlänge, Teilchengröße, Polykondensationsgrad). Bei heteropolaren Linearkolloiden ist das absolute Molekulargewicht schwer bestimmbar. Die meisten Bestimmungsmethoden liefern nur relative Molekulargewichte. Gewöhnlich wird auch nur ein mittleres Molekulargewicht ermittelt, da die Proben stets mehr oder weniger polymolekular (polydispers) sind. Die Molekulargewichte wasserlöslicher Pektine können bis einige Hunderttausend betragen.
2. *Äquivalentgewicht* = Äq. Es ist eine Funktion des Methoxylierungsgrades der Polygalakturonsäure und wird für eine beliebige Probe berechnet aus der Menge Pektin in Gramm dividiert durch den Gehalt an freien Karboxylgruppen in Äquivalenten. In der Literatur wird an Stelle des Äq. oft der Gehalt an —OCH_3 in Prozent oder der Veresterungsgrad (methoxylierte Karboxyle in Prozent der Gesamtkarboxyle der Polygalakturonsäure) angegeben. Das Äq. der hochpolymeren Pektinsäure beträgt 176, das der Pektine schwankt zwischen 176 und ∞. — Auch der Veresterungsgrad der verschiedenen Makromoleküle eines Präparates wird stets in gewissen Grenzen variieren. Die freien, unveresterten Karboxyle können mit Wasserstoffionen oder beliebigen anderen Kationen abgesättigt sein.
3. *Reinheitsgrad* (Gehalt des Präparates an reinen Pektinstoffen, Gehalt an Balaststoffen). Zu den Ballaststoffen gehören die verschiedensten nicht hauptvalenzmäßig mit dem Pektin verbundenen Substanzen, wie z. B. Wasser, Kieselgur, Salze, Zucker, organische Säuren, Araban.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist, an einer einfach meßbaren Eigenschaft, nämlich der *Viskosität von Pektinstofflösungen,* den Einfluß

dieser drei Faktoren (Molekulargewicht, Äquivalentgewicht, Zusätze) zu ermitteln. Ausgehend von einem reinen, hochveresterten und hochpolymerisierten Pektin kann leicht die Ballastmenge durch Zusätze vermehrt, das Äquivalentgewicht (durch Einwirkung von Lauge, Säure oder Pektase) und das Molekulargewicht (durch Erhitzen oder Pektinasen) vermindert werden. Die Menge und Art des Zusatzes und das durch Verseifung verminderte Äquivalentgewicht können in einfacher Weise bestimmt werden. Das Molekulargewicht ist jedoch (osmotisch, kryoskopisch, Ultrazentrifuge, Strömungsdoppelbrechung) nur schwierig genau festzustellen. Deshalb soll versucht werden, wieweit bei Kenntnis der beiden anderen Faktoren (Äquivalentgewicht und Ballaststoffe) die viskosimetrischen Messungen wenigstens eine *Abschätzung des relativen Molekulargewichtes* (Kettenlänge) gestatten.

Für Vergleichszwecke ist es nötig, stets die spezifische Viskosität η_{sp} der Lösung (= relative Viskosität minus 1) dividiert durch den Gehalt c an Äquivalenten Polygalakturonsäure pro Liter zu verwenden. Galakturonsäureanhydrid ist der Grundbaustein der polymeren Pektinstoffe. Deshalb wird der Gehalt c an Galakturonsäureanhydrid oder Polygalakturonsäure in Äquivalenten (Molen) pro Liter Lösung als *Grundmolarität* bezeichnet. Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes und von η_{sp}/c muß man das Pektin exakt analysieren. Die gewöhnliche Bestimmung der Uronsäure durch Decarboxylierung beim Erhitzen in 12 % Salzsäure und die Bestimmung des Methylalkohols z. B. nach der Zeislschen Methode sind bei Ausführung vieler Versuchsreihen zeitraubend. Deshalb wurden zunächst eine größere Anzahl *potentiometrischer Titrationen* an wässerigen Pektinlösungen ausgeführt, um die Zuverlässigkeit dieser einfachen Methode zur *Bestimmung der freien und veresterten Karboxylgruppen* des Pektins zu prüfen. Aus diesen beiden Werten kann dann leicht der *Gehalt der Probe an Grundmolen Pektinsäure und das Äquivalentgewicht* berechnet werden. Zugleich ergibt die Differenz aus eingewogener Substanz und der durch Titration festgestellten Pektinmenge den Gehalt an Ballaststoffen (Nichtpektin). Neben der Brauchbarkeit der Titration für analytische Zwecke ergaben diese Messungen einige interessante Tatsachen, die es rechtfertigen, die potentiometrischen Untersuchungen vor der Wiedergabe der viskosimetrischen Daten etwas eingehender zu behandeln.

Der größte Teil der Versuche wurde mit vier Apfelpektinen[1] oder mit aus ihnen hergestellten Produkten ausgeführt. Sie waren besonders sorgfältig hergestellt und gereinigt worden. Durch wiederholtes Waschen mit Salzsäure-Alkohol-Wassermischungen wurden die Pektine weit-

---

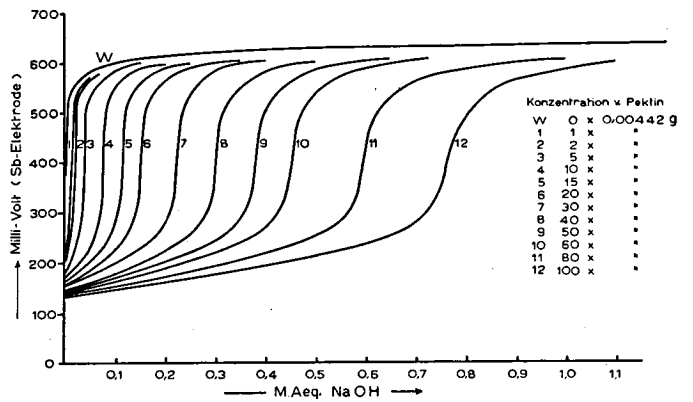
[1] Zur Verfügung gestellt von der Obi-Pektin AG., Bischofszell (Kt. Thurgau, Schweiz). Für das Überlassen der Proben möchten wir der genannten Firma und ihrem Chemiker, Herrn Dr. H. Hösli, bestens danken.

gehend entascht und von leicht hydrolysierbaren Kohlehydraten befreit. Darauf wurden sie mit 50 % Alkohol bis zur Chlorfreiheit gewaschen, mit 96 % Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Von einer elektrodialytischen Reinigung wurde vorerst abgesehen. Die vier Ausgangspektine werden als Pektin I, II, III und IV bezeichnet. Das Äquivalentgewicht dieser Pektine nimmt von I nach IV ab. Wie die später angeführten Titrationen und auch die von anderer Seite angestellten chemischen Analysen[1] zeigen, handelt es sich bei den verwendeten Präparaten um sehr reine Pektine. Der Aschegehalt ist sehr gering; er besteht zum größten Teil aus SiO_2, die von der bei der Fabrikation verwendeten Kieselgur stammt. Beim Filtrieren der Pektinlösungen werden diese Verunreinigungen zum größten Teil entfernt. Wenn mit anderen Pektinen oder aus Trester selbst extrahierten Präparaten gearbeitet wurde, wird dies angegeben.

B. Potentiometrische Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von Pektinstoffen.

1. Kontinuierliche Elektrotitration von Pektinlösungen verschiedener Konzentration. Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstanten des Pektins.

Die Messungen wurden bei 18° C mit einer Antimonelektrode vorgenommen. Vor jeder Meßreihe wurde die Elektrode mit einer Anzahl Pufferlösungen bekannter Reaktion geeicht. An Stelle der gesamten Meßresultate geben wir nur die Titrationskurven für Pektin II wieder.



Figur 1.
Kontinuierliche Titration von Pektinlösungen verschiedener Konzentration mit Natronlauge (Pektin II).

[1] Von Herrn F. Weber, dipl. ing. agr. (Agrikulturchem. Inst. der ETH). Noch unveröffentlicht.

Tabelle 2.

Bestimmung der freien Karboxylgruppen verschieden konzentrierter Pektinlösungen aus den Wendepunkten der Titrationskurven.

Relativkonzentration des Pektins[1]	ccm n/100 NaOH nötig zur Neutralisation		
	Pektin I	Pektin II	Pektin III
1	0,6	1,3	1,3
2	1,3	2,0	2,4
5	2,5	3,7	5,5
10	5,5	7,5	10,6
15	7,7	11,5	15,7
20	10,5	15,1	21,4
30	16,5	22,5	31,8
40	21,4	30,2	43,7
50	27,5	38,0	53,6
60	32,5	45,1	64,6
80	43,5	59,5	86,7
100	55,3	76,0	110,3
[1] Relativkonzentration 1 beträgt . .	0,0044 g	0,0044 g	0,0043 g

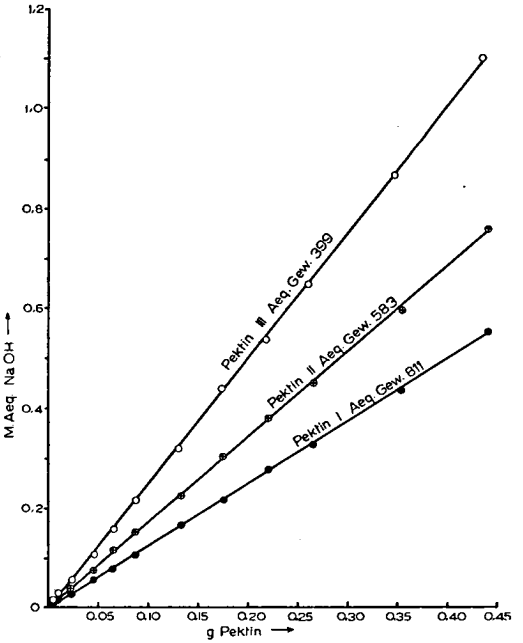
In Tabelle 2 sind die zur Neutralisation nötigen Laugenmengen, bestimmt aus den Wendepunkten der Titrationskurven, aufgeführt.

In Figur 2 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Für die drei Präparate erhält man mit guter Näherung drei Geraden. *Die Neutralisation erfolgt also momentan und quantitativ* wie bei niedermolekularen Säuren. Aus dem Zahlenmaterial von Tabelle 2 wurde das *Äquivalentgewicht* der drei Präparate berechnet. Es ergab sich im Mittel:

Pektin	Äquivalentgewicht
I	811 g
II	583 g
III	399 g

Die Titrationskurven gleichen stark denen für niedermolekulare, einbasische, schwache Säuren. Der Umschlag gegen den Neutralpunkt ist jedoch bei den Pektinen etwas weniger scharf. Auch der pH-Anstieg bei Laugenüberschuß ist etwas schwächer, wahrscheinlich zum Teil durch die bereits einsetzende Verseifung.

Da bisher keine befriedigende quantitative Theorie der hochpolymeren Elektrolyte existiert, wurden zur Charakterisierung der Titrationskurven für alle Meßpunkte im sauren Gebiet die « *scheinbaren Dissoziationskonstanten* » K' nach folgender Formel der klassischen Dissoziationstheorie berechnet:



Figur 2.
Laugeverbrauch verschieden konzentrierter Pektinlösungen im Äquivalenzpunkt.

$$K' = \frac{H\,(L + H)}{C - L - H}$$

H = gemessene Wasserstoffionenaktivität. Äquivalente/Liter.
L = NaOH-Konzentration in Äquivalenten/Liter.
C = Gesamte unveresterte Karboxylgruppen des Pektins in Äquivalenten/Liter.

Die bei der Titration erfolgende Solverdünnung wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Die K'-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Aus der Variation von K' ergeben sich folgende drei Regeln :

1. K' nimmt mit dem Neutralisationsgrad ab.
2. K' nimmt mit der Verdünnung ab.
3. K' nimmt mit sinkendem Äquivalentgewicht des Pektinpräparates ab.

Die Vorgeschichte der Probe dürfte auf den pH-Wert einen Einfluß ausüben. Sicher ist das Pektin in wässeriger Lösung noch zum Teil assoziiert, besonders in den am stärksten sauren Lösungen.

2. Wasserstoffionenaktivität der Pektinlösungen. Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstanten.

Um den Einfluß der Vorgeschichte auf die Reaktion möglichst auszuschalten, wurden erst drei Tage nach Herstellung der Verdünnungsreihe die Messungen vorgenommen. Es wurde öfters durchgeschüttelt. Die Resultate waren auch viel regelmäßiger als bei den vorhergehenden

. Tabelle 3.

Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstanten $K' \cdot 10^4$ bei 18° C.

Pektinkonzentration	Neutralisationsgrad					
Normalität anfangs	0,0	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8
Pektin I Äq. 811			$K' \cdot 10^4$			
$1{,}10 \cdot 10^{-4}$ . . .	0,9	—	—	—	—	—
$2{,}75 \cdot 10^{-4}$ . . .	1,8	—	1,1	0,8	—	—
$5{,}50 \cdot 10^{-4}$ . . .	2,3	—	1,4	0,9	0,7	—
$8{,}25 \cdot 10^{-4}$ . . .	2,0	1,6	1,5	1,1	0,9	0,6
$2{,}20 \cdot 10^{-3}$ . . .	2,7	—	1,9	1,6	1,3	0,8
$2{,}75 \cdot 10^{-3}$ . . .	2,8	—	2,4	1,8	1,5	1,0
$3{,}30 \cdot 10^{-3}$ . . .	2,4	—	2,3	1,8	1,5	1,0
$4{,}40 \cdot 10^{-3}$ . . .	2,5	—	2,5	2,1	1,7	1,1
$5{,}50 \cdot 10^{-3}$ . . .	3,4	—	2,8	2,4	1,8	1,3
Pektin II Äq. 583			$K' \cdot 10^4$			
$1{,}51 \cdot 10^{-4}$ . . .	0,8	—	—	—	—	—
$3{,}78 \cdot 10^{-4}$ . . .	1,9	1,1	0,9	0,6	—	0,4
$7{,}55 \cdot 10^{-4}$ . . .	2,4	1,5	1,3	0,9	—	0,5
$1{,}14 \cdot 10^{-3}$ . . .	3,0	1,6	1,3	0,9	—	0,6
$1{,}51 \cdot 10^{-3}$ . . .	2,5	1,6	1,3	1,0	0,9	0,7
$3{,}78 \cdot 10^{-3}$ . . .	2,3	1,9	1,6	1,2	1,0	0,8
$4{,}53 \cdot 10^{-3}$ . . .	2,3	1,8	1,6	1,3	1,1	0,8
$6{,}04 \cdot 10^{-3}$ . . .	2,2	1,7	—	1,2	—	0,8
$7{,}55 \cdot 10^{-3}$ . . .	2,6	2,2	1,9	1,5	1,3	1,0
Pektin III Äq. 399			$K' \cdot 10^4$			
$1{,}08 \cdot 10^{-4}$ . . .	0,2	—	—	0,05	—	—
$2{,}16 \cdot 10^{-4}$ . . .	0,4	—	—	0,2	—	—
$5{,}40 \cdot 10^{-4}$ . . .	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2
$1{,}08 \cdot 10^{-3}$ . . .	0,9	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
$1{,}62 \cdot 10^{-3}$ . . .	1,0	0,8	0,7	0,7	0,5	0,3
$2{,}16 \cdot 10^{-3}$ . . .	1,2	0,9	0,9	0,7	0,6	0,5
$4{,}30 \cdot 10^{-3}$ . . .	1,2	0,9	0,9	0,8	0,7	0,6
$5{,}40 \cdot 10^{-3}$ . . .	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,6
$6{,}46 \cdot 10^{-3}$ . . .	1,5	1,2	1,1	0,9	0,8	0,7
$1{,}08 \cdot 10^{-2}$ . . .	1,8	1,6	1,4	1,1	1,0	0,9

Versuchen. Der scheinbare Dissoziationsgrad α' und die scheinbare Dissoziationskonstante K' wurden nach folgenden Formeln berechnet:

$$\alpha' = H/C \qquad K' = H^2/(C-H)$$

Es wurde wiederum mit der Antimonelektrode bei 18° C gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.
Wasserstoffionenaktivität wäßriger Pektinlösungen.

Normalität des Pektins	pH	$\alpha' = H/C$	$K' \cdot 10^4$
Pektin I Äq. 811			
$1{,}10 \cdot 10^{-4}$	4,19	0,59	0,9
$2{,}21 \cdot 10^{-4}$	3,97	0,49	1,0
$5{,}52 \cdot 10^{-4}$	3,66	0,38	1,3
$1{,}10 \cdot 10^{-3}$	3,44	0,33	1,8
$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	3,31	0,29	2,0
$2{,}21 \cdot 10^{-3}$	3,22	0,27	2,2
$3{,}44 \cdot 10^{-3}$	3,12	0,23	2,4
$4{,}42 \cdot 10^{-3}$	2,99	0,22	2,6
$5{,}52 \cdot 10^{-3}$	2,95	0,21	3,0
$6{,}62 \cdot 10^{-3}$	2,89	0,18	2,9
$8{,}84 \cdot 10^{-3}$	2,82	0,17	3,1
$1{,}10 \cdot 10^{-2}$	2,74	0,17	3,7
$2{,}46 \cdot 10^{-2}$	2,51	0,12	4,0
$6{,}15 \cdot 10^{-2}$	2,34	0,08	3,7
Pektin II Äq. 583			
$1{,}51 \cdot 10^{-4}$	4,12	0,50	0,7
$3{,}02 \cdot 10^{-4}$	3,93	0,39	0,8
$7{,}56 \cdot 10^{-4}$	3,61	0,33	1,2
$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	3,40	0,27	1,6
$2{,}27 \cdot 10^{-3}$	3,25	0,25	1,9
$3{,}02 \cdot 10^{-3}$	3,18	0,22	1,8
$4{,}54 \cdot 10^{-3}$	3,06	0,19	1,9
$6{,}05 \cdot 10^{-3}$	2,99	0,17	2,2
$7{,}56 \cdot 10^{-3}$	2,93	0,16	2,2
$9{,}08 \cdot 10^{-3}$	2,88	0,15	2,3
$1{,}21 \cdot 10^{-2}$	2,81	0,13	2,4
$1{,}51 \cdot 10^{-2}$	2,73	0,12	2,5
$3{,}43 \cdot 10^{-2}$	2,48	0,09	3,9
$8{,}56 \cdot 10^{-2}$	2,31	0,06	2,9
Pektin III Äq. 399			
$2{,}15 \cdot 10^{-4}$	4,15	0,33	0,3
$4{,}30 \cdot 10^{-4}$	3,93	0,27	0,4
$1{,}08 \cdot 10^{-3}$	3,70	0,19	0,5
$2{,}15 \cdot 10^{-3}$	3,48	0,15	0,6
$3{,}22 \cdot 10^{-3}$	3,34	0,15	0,8
$4{,}30 \cdot 10^{-3}$	3,23	0,14	1,0
$6{,}45 \cdot 10^{-3}$	3,12	0,12	1,0
$8{,}60 \cdot 10^{-3}$	3,02	0,11	1,2
$1{,}08 \cdot 10^{-2}$	2,95	0,10	1,2
$1{,}29 \cdot 10^{-2}$	2,91	0,10	1,5
$1{,}72 \cdot 10^{-2}$	2,78	0,09	1,6
$2{,}15 \cdot 10^{-2}$	2,70	0,09	1,8
$4{,}97 \cdot 10^{-2}$	2,50	0,07	2,2
$1{,}24 \cdot 10^{-1}$	2,29	0,04	2,1

Wenn man die Logarithmen der Pektinnormalität gegen pH aufträgt, ergeben sich für die drei Pektine annähernd parallele Geraden, die jedoch nicht wie bei niedermolekularen Säuren eine Neigung von 135° besitzen nach der Gleichung: $pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \log n$. Der Gang der K'-Werte läßt wiederum deutlich eine *Abnahme von K' mit der Verdünnung und mit fallendem Äquivalentgewicht* des Pektins erkennen. Der Dissoziationsgrad α' nimmt mit der Verdünnung zu, scheint sich jedoch nicht dem Grenzwert 1 zu nähern. Je höher das Äquivalentgewicht ist, desto größer ist α'.

Bemerkenswert ist noch, daß bei den höchsten Konzentrationen aller drei Präparate eine Abnahme von K' eintritt. Hier sind die Systeme schon sehr viskos und etwas geliert.

3. Vergleichende Elektrotitration von Pektin- und d-Galakturonsäurelösungen.

Es wurden annähernd äquivalente Lösungen von Pektin II, Pektin III und von d-Galakturonsäure[1] mit n/100 $Ba(OH)_2$ und n/100 NaOH bei 18° C mit der Chinhydronelektrode titriert. Die Titrationskurven, auf deren Wiedergabe verzichtet wird, sind für alle drei Präparate einander sehr ähnlich. Der Umschlag am Neutralpunkt ist für die Galakturonsäure etwas schärfer. Für Pektin und Galakturonsäure sind die pH-Werte bei gleichem Neutralisationsgrad für Titration mit $Ba(OH)_2$ niedriger als für NaOH. Man erhält also mit $Ba(OH)_2$ Titrationskurven mit schärferem Umschlag am Neutralpunkt. Aus der Lage der Wendepunkte wird die zur Neutralisation nötige Laugenmenge abgelesen. Wie die folgende Tabelle 5 zeigt, erhält man mit beiden Basen praktisch die gleichen Werte.

Tabelle 5.

Die zur Neutralisation nötige Lauge in Milliäquivalenten.

Konzentration an Karboxylen	Einfache Menge		Doppelte Menge	
Titriert mit	(g)	$Ba(OH)_2$ Milliäq.	$Ba(OH)_2$ Milliäq.	NaOH Milliäq.
Präparat:				
Pektin II (Äq. 583)	(0,110)	0,181	0,363	0,363
Pektin III (Äq. 399)	(0,073)	0,182	0,362	0,359
Galakturonsäure (Äq. 194) .	—	0,182	0,355	0,362

Wie bei den Messungen mit der Antimonelektrode sind die K'-Werte für Pektin II höher als für Pektin III. Bei den Pektinen nimmt wiederum

[1] Die d-Galakturonsäure wurde von der Firma Hoffmann-La Roche & Co., Basel, geliefert.

K' mit dem Neutralisationsgrad ab. $K' \cdot 10^4$ beträgt für Pektin II 2,2—0,5, für Pektin III 1,8—0,3.

K für die einbasische, niedermolekulare Galakturonsäure, den Grundbaustein der Pektinsäure, ist deutlich größer als für die beiden Pektine. K ändert sich hier im Laufe der Neutralisation kaum ($K \cdot 10^4 = 3{,}5$).

4. Wasserstoffionenaktivität von d-Galakturonsäurelösungen mit und ohne NaCl-Zusatz.

Die Messungen wurden bei 18° C mit der Chinhydronelektrode vorgenommen. Die Resultate und Berechnungen finden sich in Tabelle 6. Die Konzentration der Galakturonsäure wurde durch elektrometrische Titration ermittelt. Trägt man pH als Funktion des Logarithmus der Galakturonsäurekonzentration auf, so erhält man parallele Geraden. Die Dissoziationskonstante ist relativ unabhängig von der Konzentration. Sie nimmt jedoch mit steigender NaCl-Zugabe stark zu.

Tabelle 6.

Wasserstoffionenkonzentration von Galakturonsäurelösungen.

Normalität $\cdot 10^2$ der Galakturonsäure	dest. Wasser		n/10 NaCl		n NaCl	
	pH	$K \cdot 10^4$ [1]	pH	$K' \cdot 10^4$	pH	$K' \cdot 10^4$
9,22	2,31	2,8	2,15	5,9	2,02	11,0
6,15	2,39	2,9	2,28	4,9	2,09	12,4
4,62	2,45	3,0	2,33	5,3	2,16	12,2
3,69	2,50	3,0	2,38	5,3	2,21	12,4
3,07	2,54	3,0	2,43	5,1	2,25	12,5
2,63	2,57	3,1	2,46	5,3	2,28	13,2
2,05	2,61	3,4	2,51	5,5	2,34	13,2
1,54	2,69	3,1	2,58	5,8	2,41	13,2
1,08	2,76	3,3	2,65	5,8	2,49	13,8
0,840	2,82	3,3	2,73	5,3	2,56	13,4
0,587	2,90	3,5	2,82	5,4	2,66	13,4
0,440	2,97	3,4	2,88	5,7	2,73	13,6
0,355	3,02	3,5	2,94	5,5	2,78	14,6
0,298	3,05	3,8	2,98	5,7	2,83	14,6
0,252	3,09	3,9	3,02	5,8	2,87	15,6
0,226	3,12	3,8	3,06	5,5	2,91	14,7
0,201	3,16	3,6	3,09	5,5	2,95	14,2
0,181	3,18	3,8	3,12	5,5	2,98	14,4

[1] Die Werte dieser Spalte stimmen befriedigend mit denen des vorrigen Versuches überein. Nach Karrer und Schwarzenbach (Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab. Eg. Bd. III c, 2112, 1936) ist $K \cdot 10^4$ bei 19° C: 3,25 und bei 23,6° C: 3,23.

5. Kontinuierliche Elektrotitration von Pektinlösungen bei Zusatz von NaCl oder KCl.

Die Messungen wurden bei 18° C mit der Chinhydronelektrode stets mit 100 ccm Ausgangsvolumen vorgenommen. Einige der vielen Titrationskurven sind in Tabelle 7 wiedergegeben; einige scheinbare Dissoziationskonstanten K' sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 7.

Titration von Pektinsolen (je 100 ccm anfangs) mit n/100 NaOH bei Gegenwart verschiedener NaCl-Mengen (18° C Chinhydronelektrode).

Normalität des NaCl am Anfang der Titration	0	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$
		pH-Werte		
Pektin II. Äq. 583 (0,261 Milliäq.)				
ccm n/100 NaOH: 0	3,14	3,12	3,05	2,93
5	3,36	3,33	3,21	3,09
10	3,64	3,61	3,42	3,28
15	4,02	3,92	3,66	3,48
20	4,54	4,39	4,06	3,87
25	5,89	5,74	5,54	5,41
Pektin III. Äq. 399 (0,282 Milliäq.)				
ccm n/100 NaOH: 0	3,31	3,26	3,15	2,98
5	3,54	3,47	3,31	3,10
10	3,81	3,73	3,49	3,24
15	4,18	4,05	3,68	3,40
20	4,66	4,49	4,01	3,68
25	5,36	5,15	4,63	4,33

Wie bei der Galakturonsäure wird auch hier durch Neutralsalzzusatz das pH deutlich erniedrigt. Die Verminderung ist in dem untersuchten Konzentrationsbereich um so größer, je mehr Salz zugefügt wird. KCl wirkt etwas weniger stark als NaCl. Bei etwa gleichem Gehalt an freien Karboxylgruppen wird das pH bei Pektinen mit niedrigeren Äquivalentgewichten stärker vermindert. Diese Pektine haben ohne Neutralsalzzugabe wegen des geringeren Abstandes der ionogenen Gruppen im Kettenmolekül ein höheres pH als Pektine höheren Äquivalentgewichtes.

Die gesamte Titrationskurve im sauren Gebiet verläuft bei Neutralsalzzusatz bei tieferem pH als ohne Zusatz. Die pH-Erniedrigung durch Neutralsalz ist bei mittlerem Neutralisationsgrad am größten. Die Titrationskurven mit Neutralsalz geben daher einen viel schärferen Umschlag am Neutralisationspunkt und gleichen so eher Titrationskurven niedermolekularer Säuren. *Bei Neutralsalzzugabe läßt sich Pektin also leichter*

Tabelle 8.

Die scheinbare Dissoziationskonstante K' von Pektin in wäßriger Lösung mit und ohne Neutralsalzzusatz.

ccm n/100 NaOH	K' · 10^4 in		
	dest. H_2O	n/2 NaCl	n/2 KCl
Pektin II. Äq. 583, 100 ccm 6,68 · 10^{-3} normal			
0	8,0	11,3	—
10	6,2	10,6	—
20	4,9	11,2	—
40	2,6	8,6	—
50	2,0	7,9	—
60	1,0	3,2	—
Pektin II. Äq. 583, 100 ccm 2,61 · 10^{-3} normal			
0	2,8	9,8	4,1
5	2,5	8,8	4,4
10	2,1	7,0	4,5
15	1,6	8,6	4,5
20	1,0	6,8	3,3
23	0,7	4,1	—
24	0,5	2,4	—
Pektin III. Äq. 399, 100 ccm 2,82 · 10^{-3} normal			
0	1,0	6,1	2,8
5	1,2	6,9	3,7
10	1,1	8,0	3,0
15	0,9	8,8	3,4
20	0,6	5,1	3,3
25	0,3	4,2	—
27	0,2	6,9	2,5

titrieren. Wie die Messungen zeigen, wird die Gesamtmenge titrierbarer Karboxylgruppen durch das Neutralsalz zufolge der leichten Zugänglichkeit der ionogenen Gruppen des stark anisodiametrischen Pektinmoleküls nicht beeinflußt.

Der Einfluß des Neutralsalzes ist auch deutlich durch die stark erhöhten K'-Werte erkennbar. K' ist für NaCl größer als für KCl. Im destillierten Wasser ist die schon früher beschriebene Abnahme von K' bei der Verdünnung und Neutralisation viel ausgeprägter als bei Messungen in Neutralsalzlösungen.

Beim folgenden Versuch wurden stets 5 Milliäq. NaCl pro 100 ccm Ausgangslösung verwendet. Die Titrationen wurden mit n/100 NaOH bei 18° C mit der Chinhydronelektrode vorgenommen. Die Messungen sind in Tabellen 9 und 10 und Figur 3 zusammengestellt.

Tabelle 9.

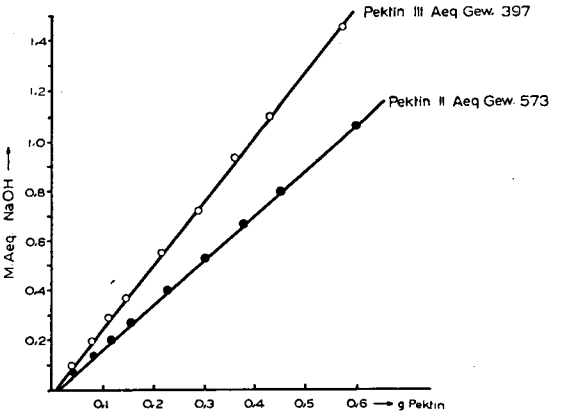
Bestimmung der freien Karboxylgruppen verschieden konzentrierter Pektinlösungen aus den Wendepunkten der Titrationskurven bei Anwesenheit von NaCl (5 Milliäq./100 ccm Lösung).

g Pektin/100 ccm	Milliäq.—COOH	g Pektin/100 ccm	Milliäq.—COOH
Pektin II		*Pektin III*	
0,0379	0,068	0,0362	0,095
0,0758	0,134	0,0724	0,190
0,1137	0,198	0,1086	0,285
0,1516	0,265	0,1448	0,362
0,2274	0,397	0,2172	0,545
0,3032	0,522	0,2896	0,713
0,3790	0,667	0,3620	0,928
0,4548	0,792	0,4344	1,092
0,6064	1,058	0,5792	1,445

Tabelle 10.

Scheinbare Dissoziationskonstanten K' in Abhängigkeit der Pektinkonzentration und des Neutralisationsgrades bei Anwesenheit von NaCl (5 Milliäq./100 ccm Lösung).

Normalität des Pektins	Neutralisationsgrad				
	0,0	0,2	0,3	0,5	0,7
	$K' \cdot 10^4$				
Pektin II					
$1{,}058 \cdot 10^{-2}$	4,3	4,8	4,9	4,5	3,6
$7{,}92 \cdot 10^{-3}$	5,4	—	—	4,8	4,0
$6{,}67 \cdot 10^{-3}$	6,9	6,8	6,1	5,2	5,2
$5{,}22 \cdot 10^{-3}$	4,5	4.6	—	4,1	3,3
$3{,}97 \cdot 10^{-3}$	4,0	4,4	—	4,2	3,5
$2{,}65 \cdot 10^{-3}$	4,5	4,7	—	4,3	—
$1{,}98 \cdot 10^{-3}$	4,2	4,3	—	4,9	3,6
$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	4,4	—	—	3,8	3,2
$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,0	3,2	3,2	2,8	2,1
Pektin III					
$1{,}445 \cdot 10^{-2}$	4,7	3,9	3,6	3,8	3,7
$1{,}092 \cdot 10^{-2}$	4,3	4,1	4,0	4,3	4,1
$9{,}28 \cdot 10^{-3}$	3,8	2,8	2,8	3,1	3,8
$7{,}13 \cdot 10^{-3}$	3,8	3,6	3,6	3,6	3,7
$5{,}45 \cdot 10^{-3}$	3,6	—	—	4,6	4,1
$3{,}62 \cdot 10^{-3}$	3,2	3,4	3,4	3,4	3,5
$2{,}85 \cdot 10^{-3}$	2,3	2,8	3,0	3,3	2,9
$1{,}90 \cdot 10^{-3}$	3,0	—	3,4	3,5	3,4
$9{,}50 \cdot 10^{-4}$	3,3	—	3,3	3,0	1,7



Figur 3.

Laugeverbrauch verschieden konzentrierter, NaCl-haltiger Pektinlösungen im Äquivalenzpunkt.

Auch hier ist die titrierbare Karboxylmenge der Pektinkonzentration proportional. Pektin II ist, wie früher, etwas stärker dissoziiert als Pektin III. Im ganzen ist die Variation von K' als Funktion der Pektinkonzentration und des Neutralisationsgrades relativ gering.

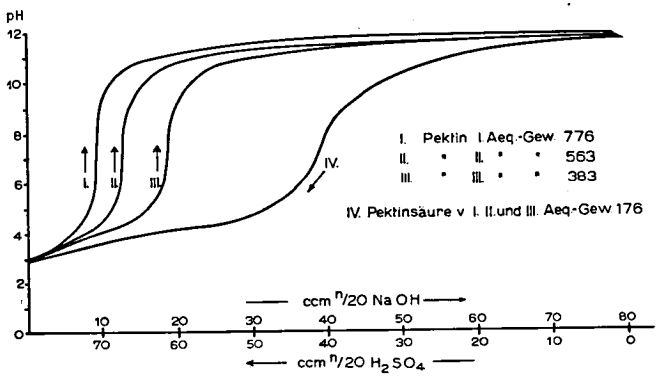
Im Mittel ergeben sich aus den Titrationen folgende Äquivalentgewichte :

Pektin II 573 (frühere Bestimmungen 583)
Pektin III 397 (» » 399).

Die Übereinstimmung mit früheren Messungen ohne NaCl-Zusatz ist befriedigend. Der Unterschied kann durch die Art der Herstellung der Lösungen bedingt sein. Auch die Bestimmung der Trockensubstanz von Pektinlösungen (die letzten Spuren von Wasser werden hartnäckig zurückgehalten) kann Fehler bei der Berechnung des Äquivalentgewichtes bedingen.

6. Kontinuierliche Elektrotitration von Pektinlösungen mit NaOH und Rücktitration der Na-Pektatlösungen mit H_2SO_4.

Die Messungen wurden mit der Antimonelektrode bei 18° C vorgenommen. Die Einwaage pro Versuch betrug 0,38 g lufttrockene Substanz für die drei Pektine I, II und III. Das Anfangsvolumen pro Versuch war je 100 ccm. Die Titration erfolgte mit je 80 ccm n/20 NaOH. Darauf wurde die 180 ccm Lösung bei der stark alkalischen Reaktion acht Stunden bei 18° C stehengelassen. Dann wurde mit n/20 H_2SO_4 zurücktitriert. Die potentiometrischen Messungen ergeben sich aus Figur 4.



Figur 4.
Titration mit NaOH und Rücktitration mit H_2SO_4 von drei Pektinen verschiedener Äquivalentgewichte in wässriger Lösung.

Die *Titrationskurven* der drei Pektine entsprechen den Ergebnissen früherer Messungen. Für die drei Pektine erhält man bei etwa gleicher Pektinvorlage entsprechend den verschiedenen Äquivalentgewichten drei verschiedene Titrationskurven. — Die *Rücktitration* mit Säure ergibt jedoch für alle drei Pektine die *gleiche* Titrationskurve. Da von den drei Präparaten etwa gleiche Grundmolaritäten verwendet wurden, war dies zu erwarten. Durch die Einwirkung des Laugenüberschusses während 8 Stunden wurden die Pektine bis zu Na-Pektaten verseift.

In Tabelle 11 folgen einige Berechnungen aus den potentiometrischen Messungen. Auf die Wiedergabe der « Dissoziationskonstanten » wird verzichtet, da diese die gleiche Variabilität wie in früheren Versuchen zeigen.

7. Bestimmung des Pektingehaltes und des Äquivalentgewichtes durch Elektrotitration.

In Pektinlösungen, die frei von sonstigen Elektrolyten sind, kann durch Titration der *Gehalt an freien und veresterten Karboxylgruppen* bestimmt werden (Titration vor und nach völliger Verseifung). Der *Pektingehalt* und das *Äquivalentgewicht* können daraus leicht berechnet werden (Formeln, s. Deuel, 20).

Es wurde nun versucht, ob man Pektin und Pektinsäure durch elektrometrische Titration neben Salz- und Essigsäure bestimmen kann. In relativ verdünnten Lösungen — um solche dürfte es sich meist bei der Analyse handeln — wurden nur unscharfe Wendepunkte gefunden, so daß auf diesem Wege eine Bestimmung schwer erfolgen kann. Überall zeigte sich nur *ein* scharfer Umschlagspunkt bei Zugabe einer Basenmenge, die der Gesamtmenge aller vorhandenen Säuren äquivalent war.

Tabelle 11.

Berechnungen aus den Titrationen (s. Figur 4).

	Pektin I	Pektin II	Pektin III	Bemerkungen
g Pektin pro Versuch = g	0,3678	0,3618	0,3593	Bestimmt durch Trocknen eines aliquoten Teiles der Lösung bei 105° während 16 Stunden.
Mi-Äq. freie Karboxyle = f	0,470	0,640	0,935	Bestimmt durch Titration mit NaOH
Mi-Äq. Pektinsäure = p	1,955	1,945	1,955	Bestimmt durch Rücktitration mit H_2SO_4
Mi-Äq. veresterte Karboxyle = v	1,485	1,305	1,020	$v = p - f$
g reines Pektin berechnet = G	0,3649	0,3605	0,3583	$G = (176\,f + 190\,v)/1000$
Äquivalentgewicht des reinen Pektins berechnet = A_1	776	563	383	$A_1 = 1000\ G/f$. Dies ist das meist verwendete Äq.-Gew. in der Pektinchemie. Nur aus titrimetrischen Messungen berechnet
Äquivalentgewicht des Pektins berechnet aus dem Trockengewicht = A_2	783	565	384	$A_2 = 1000\ g/f$. Etwas größer als A_1 durch geringe Mengen Nichtpektin in der Trockensubstanz
Verunreinigung des filtrierten Präparates % (wasserfrei)	0,8	0,4	0,2	Verunreinigung = $\frac{A_2 - A_1}{A_2} \cdot 100$
Äquivalentgewicht der Pektinsäure = P_2	178	177	177	$P_2 = \frac{A_2 \cdot f - 14\,v}{f + v}$

Die potentiometrische Titration gestattet nur die Bestimmung der *Gesamtsäure*. Es treten jedoch keine bei der Neutralisation störenden Reaktionen zwischen dem Pektin und der niedermolekularen Säure ein.

Leicht läßt sich die Menge Methylester des Pektins auch in Anwesenheit anderer Säuren titrimetrisch ermitteln (Titration vor und nach völliger Verseifung).

In Tabelle 12 sind die Resultate einiger Titrationen von Säuremischungen zusammengestellt. Auf die Wiedergabe der Titrationskurven wird verzichtet, da in ihnen das Vorhandensein eines Gemisches kaum zum Ausdruck kommt.

Tabelle 12.
Titration von Säuremischungen.

Lösung	Titriert bzw. rücktitriert mit n/100	Gesamtsäure ccm n/100 der Lösung	
		Bestimmt aus Wendepunkt der Titrationskurve bei pH = 7	Berechnet aus der Summe
Essigsäure E	NaOH	30,0	—
Salzsäure S	NaOH	24,5	—
Pektin P	NaOH	27,5	—
Pektinsäure PS	HCl	55,5	—
E + S	NaOH	54,5	54,5
P + E	NaOH	57,3	57,5
P + S	NaOH	52,7	52,0
P + E + S	NaOH	82,0	82,0
P + E + S	$Ba(OH)_2$	83,0	82,0
PS + E	HCl	85,8	85,5
PS + S	HCl	80,5	80,0
PS + E + S	HCl	113,2	110,0

Befindet sich Pektin in einer Lösung neben niedermolekularen Elektrolyten, so muß man zur Entfernung dieser Elektrolyte das Pektin zunächst ausfällen (z. B. mit Alkohol), den Niederschlag reinigen und erst nach erneutem Auflösen titrieren.

Zur Bestimmung der Pektinsäure wird das Pektin mit einer starken Base völlig verseift und das gebildete Pektat durch Zugabe von Salzsäure-Alkohol als Pektinsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure-Alkohol und dann bis zur Chlorfreiheit mit verdünntem Alkohol gewaschen. Die gereinigte Pektinsäure wird in einer bekannten Menge überschüssiger Natronlauge gelöst. Dann wird mit Säure zurücktitriert. Bereits Ahmann und Hooker (1) haben auf diese Weise Pektinsäure bestimmt.

Beispiel einer Pektinsäurebestimmung durch Elektrotitration:

Pro Versuch wurden 0,100 g Pektin III (Äq. 384), entsprechend 0,52 Milliäq. Grundmolekül Pektinsäure verwendet. Die Proben wurden mit verschiedenen Mengen an niedermolekularen Säuren versetzt. Darauf wurden zu jeder Probe 1,50 Milliäq. NaOH zur völligen Verseifung des Pektins gegeben. Die Lösungen wurden während 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Jetzt wurden die Lösungen mit je 2,50 Milliäq. HCl angesäuert. Dann wurde die Pektinsäure durch Zugabe von 96 % Alkohol (gleiches Volumen wie die Reaktionsmischung) völlig gefällt. Auf der Nutsche wurde die Pektinsäure mit je 100 ccm Salzsäure-Alkohol (50 % Alkohol, 1 ccm konz. HCl pro 100 ccm) und darauf bis zur Chlor-

freiheit (Prüfen des Filtrates mit $AgNO_3$) mit 50 % Alkohol behandelt. Die gereinigte Pektinsäure wurde je in 100 ccm n/100 NaOH gelöst, und dann wurde mit n/100 HCl (Antimonelektrode, Luftabschluß) zurücktitriert. Es ergab sich:

Zusatz niedermolekularer Säuren in Milliäq.	Milliäq. Pektinsäure titrimetrisch bestimmt
0	0,51
0,30 CH_3COOH	0,51
0,25 HCl	0,52
0,30 CH_3COOH + 0,25 HCl	0,52

Je niedermolekularer die Pektinsäure ist, desto wasserlöslicher ist sie und desto konzentrierter muß der Alkohol zur Fällung sein. — Die Bestimmung der Pektinkonzentration durch Titration ist einfacher und zuverlässiger als die viel verwendete « Kalkpektatmethode », die zuerst von Carré und Haynes (17) angegeben wurde. Die titrimetrische Bestimmung ist auch der von Wichmann und Chernoff (66) ausgearbeiteten gravimetrischen Analyse der Pektinsäure vorzuziehen.

Eventuell kommt auch die Elektrodialyse — zur Entfernung der niedermolekularen Elektrolyte — mit nachfolgender Titration für analytische Zwecke in Frage.

Die Elektrotitration ist für viele Zwecke als Analysenmethode, speziell bei Serienuntersuchungen, sehr brauchbar. Voraussetzung ist jedoch, daß die chemische Zusammensetzung der Präparate (Ballaststoffgehalt) bekannt ist. Selbstverständlich kann die unspezifische Titrationsmethode — sie beruht ja nur auf dem Säurecharakter der Pektinstoffe — andere Methoden nicht verdrängen. Die Literatur zeigt, daß die ganze Pektinanalyse noch auf recht unsicherem Boden steht (Ehrlich, 22; Ripa, 73; Sloep, 79; Strepkov, 83; Schneider und Bock, 77; Hinton, 37; Täufel und Bock, 89).

8. Diskontinuierliche Elektrotitration von Pektinlösungen mit NaOH und Rücktitration mit H_2SO_4.

Auf die Wiedergabe der Messungen wird verzichtet.

Es ist verständlich, daß die diskontinuierlichen Titrationskurven des Pektins einen komplizierteren Verlauf zeigen als die kontinuierlichen. Solange man bei der Zugabe von Lauge noch im sauren Reaktionsbereich bleibt, also noch nicht alle von Anfang an freien Karboxyle neutralisiert sind, fallen die kontinuierliche und die diskontinuierliche Titrationskurve für gleiches Pektin bei gleicher Konzentration zusammen, da unter den Versuchsbedingungen eine nennenswerte Verseifung bei pH unter 7 kaum eintritt.

Bei stärkerem Zusatz von Laugen — über den Neutralpunkt hinaus — liegt jedoch die diskontinuierliche Kurve wegen der eingetretenen Verseifung stets bei tieferen pH-Werten. Da die Verseifung eine Zeitreaktion ist, ändert sich die diskontinuierliche Titrationskurve mit der Zeit. Erst nach einigen Stunden bis Tagen — je nach den Versuchsbedingungen — wird der pH-Wert konstant. Die nach eingetretenem Gleichgewicht erhaltene diskontinuierliche Titrationskurve ist noch kompliziert. Die Punkte der Kurve zwischen der für die Neutralisation der freien Karboxyle und der für die völlige Verseifung nötigen Laugenmenge entsprechen abnehmenden Äquivalentgewichten des Pektinates. Erst bei noch größeren Laugenzusätzen tritt, da bereits Pektat gebildet ist, keine weitere Veränderung ein, und es ist dann freie Lauge in der Lösung vorhanden.

Die pH-Werte sollten in dem Intervall, wo die zugesetzte Laugenmenge der Menge von Anfang an freier Karboxyle und der gesamten Pektinsäure äquivalent ist, aus der Konzentration des Pektinates als Salz einer schwachen Säure und starken Base berechenbar sein.

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}\, pK' + \tfrac{1}{2} \log c$$

K' = Dissoziationskonstante des Pektins,
c = Normalität des Pektinates.

Da jedoch, wie früher gezeigt wurde, K' sehr variabel ist, ist es schwer, den richtigen Wert für K' zu wählen. Obige Gleichung ist auch wegen der unvollständigen Dissoziation der Na-Pektinate und -Pektate nicht anwendbar (geringe Gegenionenaktivität hochpolymerer Alkalisalze nach Kern, 137).

Von den verschiedenen Punkten der diskontinuierlichen Titrationskurve aus — entsprechend verschiedenen Äquivalentgewichten des Pektinates — ergeben sich verschiedene Kurven für den Verlauf der Rücktitration mit Säure.

Die Veränderung der diskontinuierlichen Titrationskurven im Laufe der Zeit legt es nahe, die Kinetik der Pektinverseifung durch Laugen genauer zu messen (s. Abschnitt C).

9. Besprechung der Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung der Literatur.

Die potentiometrischen Bestimmungen zeigen, daß das *elektrochemische Verhalten des Pektins relativ einfach ist* im Vergleich zu anderen negativen Kolloiden, wie z. B. SiO_2 (Rabinowitch und Laskin, 171). Beim Pektin sind *alle sauren Gruppen leicht zugänglich.* Sie sind wie bei niedermolekularen Säuren *leicht titrierbar,* unabhängig von der Konzentration des Pektins und der Art der zur Neutralisation verwendeten Base. Dies ist vor allem der mehr oder weniger *molekular-dispersen Löslichkeit* und der ausgeprägt *anisodiametrischen*

Gestalt der Makromoleküle beim Pektin zuzuschreiben. Die letztgenannte Eigenschaft erscheint durch das Gel- und Filmbildungsvermögen, durch Messungen der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung (Böhm, 11; Snellmann und Säverborn, 80; Horn, 41), durch Röntgendiagramme (Meyer, 59; Lunde, 147) und Bestimmung der Sedimentation mit der Ultrazentrifuge (Svedberg und Gralen, 87; Säverborn, 75) sichergestellt.

Daß die Titration der Säuregruppen des Pektins anderen Bestimmungen (Galakturonsäure, Calziumpektat, Methylalkohol) gut entspricht, wurde öfters nachgewiesen z. B. von Ono (71) und Ahmann und Hooker (1).

Aber aus verschiedenen Angaben der Literatur und den eigenen Messungen kann man schließen, daß das Pektin trotz der leichten Erfaßbarkeit aller sauren Gruppen durch die Titration sich in wässeriger Lösung *elektrochemisch von niedermolekularen Säuren unterscheidet.* Dies zeigt sich bei der Analyse der Titrationskurven. Die « Dissoziationskonstante » ist beim Pektin im Gegensatz zur Galakturonsäure, dem Grundbaustein des Pektins, sehr variabel. Unsere Messungen zeigen eine *Abnahme von K', der scheinbaren Dissoziationskonstante, beim Verdünnen, Neutralisieren und Vermindern des Äquivalentgewichtes.* — Die « Dissoziation » der hochmolekularen Pektinsäure (Äq. 176) ist wegen ihrer schlechten Wasserlöslichkeit schwer bestimmbar. Eine Rücktitration des Alkalipektates mit Säure läßt sich ohne Koagulation erreichen. Die Anwesenheit niedermolekularer Salze verhindert hier aber die Berechnung von K'. Sicher ist die völlig verseifte Pektinsäure besonders schwach « dissoziiert »; deshalb ist sie wohl auch so schlecht wasserlöslich.

Wir wollen kurz chronologisch die Angaben der Literatur über die Pektindissoziation besprechen. Bonner (12) erwähnt eine elektrometrische Pektintitration, bei der sich die Dissoziationskonstante während der Neutralisation (von pK = 2,77 bis pK = 4,18) ändert. Auch wir konnten bei allen unseren Titrationskurven eine Abnahme von K' bei der Neutralisation feststellen.

Stuewer (84) ermittelte als Äq. der Pektinsäure 207, anstatt des theoretischen Wertes von 176, der von uns annähernd gefunden wurde (Tabelle 11). Hirst und Mitarbeiter (39; 40) bestimmten für Pektinsäure aus Arachis hypogaea ein Äq. von 185. Der gleiche Wert wurde von Lunde und Mitarbeiter (147) für Alginsäure festgestellt. — Die konduktometrischen Messungen Stuewers zeigen, daß selbst in sehr verdünnten Lösungen Pektin und seine Salze weit von einer völligen Dissoziation entfernt sind. Das gleiche fanden wir bei der Berechnung des Dissoziationsgrades aus pH-Messungen (Tabelle 4). Stuewer berechnete für drei Pektinkonzentrationen die Dissoziationskonstanten :

Pektinnormalität · 10^3	K' · 10^4
8,25	2,9
1,32	1,9
0,1056	0,45

Diese Abnahme von K' mit der Verdünnung entspricht unsern Resultaten (Tabellen 3 und 4).

Die unveröffentlichten Versuche von H. Overbeck (zitiert bei Kern, 137) scheinen für eine geringe Gegenionenaktivität bei Pektinsäure bzw. Pektaten zu sprechen.

Stuewer und Olsen (86) führten drei elektrometrische Titrationen für drei Pektine mit Äq. 800, 675 und 425 in einprozentiger Lösung aus. Beim Auftragen des pH gegen den Neutralisationsgrad ergaben sich drei fast zusammenfallende Titrationskurven. Es spricht dies bereits dafür, daß die Pektine höheren Äq., die ja weniger unveresterte, dissoziierbare Karboxyle enthalten, stärker dissoziiert sind. Bei unseren Bestimmungen ergibt sich ja regelmäßig ein Ansteigen von K' mit dem Äq. des Pektins.

Für die Analyse der Titrationskurven (Baumwoll-Pektin) soll nach Sookne und Harris (81) das Donnan-Gleichgewicht anwendbar sein.

Interessant sind die eingehenden Untersuchungen von Hinton (38). Seine elektrometrischen Bestimmungen zeigen wie unsere Messungen meist eine Abnahme von K' mit dem Neutralisationsgrad und der Verdünnung. Mit steigender Pektinkonzentration wird nach Hinton K' konstant (2,5 bis $6{,}0 \cdot 10^{-4}$). Dies ist bei unseren hochmolekularen Pektinen nicht der Fall. K' durchläuft mit steigender Pektinkonzentration ein Maximum (Tabelle 4). — Bei Hinton weisen zwei Pektine mit Äq. 911 und 522 bei gleichem Neutralisationsgrad gleiches K' auf. Bei unseren Versuchen hatte stets das Pektin mit kleinerem Äq. auch ein kleineres K'. Uns erscheint es auch verwunderlich, daß K' durch enzymatische Verseifung, einstündiges Kochen und Beifügen von Zitronensäure nicht geändert wird.

Ähnliche, von den niedermolekularen Säuren abweichende Verhältnisse (Inkonstanz von K') wurden bei elektrometrischen, konduktometrischen und osmotischen Messungen vieler hochmolekularer Säuren gefunden: *Gummi arabicum* (Thomas und Murray, 190; Taft und Malm, 189; Pauli und Mitarbeiter, 162; 164; Briggs, 102; Amy, 96; Oakley, 157), *Alginsäure* (Pauli und Sternbach, 165), *Zelluloseglykolsäure* (Brown und Houghton, 103), *Oxyzellulose* (Neale und Stringfellow, 154; Heymann und Rabinov, 127), *Polyacrylsäure* (Kern, 135), *Polyaldobionsäure*

(Heidelberger und Kendall, 125), *Agar* (Pauli und Mitarbeiter, 163; 166) usw.

Ein analoges, noch komplizierteres Verhalten ist auch bei *Mizellkolloiden*[1], wie den viel untersuchten Seifen und Alkylsulfonsäuren (Lottermoser und Püschel, 145; McBain und Betz, 151; Hartley, 122), zu beobachten.

Die starke *Abnahme von K' beim Verdünnen und Neutralisieren* wird in der Literatur oft erwähnt. Dieser Effekt ist um so größer, je näher die ionogenen Gruppen im Makromolekül beieinander liegen, je kleiner also das Äq. des untersuchten Präparates ist.

Der Einfluß des *Polymerisationsgrades* auf K' wurde bisher in keinem Fall eingehend untersucht. Nach Kern (135) ist für höher polymere Polyacrylsäuren der Polymerisationsgrad ohne Einfluß. Da sich jedoch der monomere Baustein bei der Dissoziation deutlich anders verhält, ist eine kontinuierliche Änderung von K' mit steigendem Polymerisationsgrad (speziell bei den hemikolloiden Fraktionen) zu erwarten. Bei den eukolloiden Fraktionen ist nur noch eine geringe Änderung von K' mit dem Molekulargewicht wahrscheinlich.

Interessant erscheint vor allem, daß *K' der hochpolymeren, polybasischen Säuren, je nach den Verhältnissen, sowohl größer als auch bedeutend kleiner als bei der zugehörigen monomeren Säure* sein kann. (Polyacrylsäure-Isobuttersäure; Gummi arabicum-Glukuronsäure; Pektinsäure-Galakturonsäure.)

Heute gilt noch, wie 1935 Rabinovitch und Kargin (170) auf der Tagung der Faraday Society betonten, daß bisher *keine quantitative Theorie der kolloiden Elektrolyte* existiert. Auch Hartley (121) meint, daß die einfache Debye-Hückelsche Theorie ungeeignet ist, um das Verhalten von Elektrolyten von hohem Valenztypus zu beschreiben. Trotzdem scheint uns die pessimistische Beurteilung z. B. durch Mukherjee (153) mit der Formulierung der « Eigengesetzlichkeit der Kolloide » einer Klärung nur hinderlich zu sein. Es sei jedoch zugestanden, daß er sich mit besonders komplizierten Systemen (z. B. der kolloiden Kieselsäure) befaßte. *Die linearen, heteropolaren Molekülkolloide schließen sich im elektro-chemischen Verhalten eng den niedermolekularen Elektrolyten an.* Die hochpolymeren Säuren zeigen nicht prinzipielle, sondern nur graduelle Unterschiede beim Vergleich mit den mehrwertigen, niedermolekularen Säuren. So sind z. B. die zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren um so kleiner als die ersten, je geringer der Abstand der beiden Säuregruppen, je größer also die interionischen Kräfte sind (Bjerrum, 101). Sehr instruktiv sind in dieser Beziehung die schönen Untersuchungen von Maxwell und Partington (150) an aromatischen Karbonsäuren (Benzoe- bis

[1] Ein Teilchen entspricht nicht einem Makromolekül, sondern einem Aggregat von Molekülen (Staudinger, 185).

Mellithsäure). Die erste Dissoziationskonstante nimmt von der ein- bis zur sechsbasischen Säure stark zu, die letzten Dissoziationskonstanten umgekehrt stark ab. Würde man hier — wie man es bei den makromolekularen, polyvalenten Säuren gezwungen ist zu tun — stets nur eine mittlere Dissoziationskonstante berechnen, ergäbe sich auch hier eine ganz ähnliche Variabilität von K'. — Die hochpolymere, n-wertige Säure sollte durch n verschiedene Dissoziationskonstanten charakterisiert werden. Da n sehr groß und nur ungenau bekannt ist, muß man sich mit einer mittleren Dissoziationskonstante K' begnügen, ähnlich wie bei der Angabe eines mittleren Molekular- und Äquivalentgewichtes. Beim Pektin ist je nach Veresterungsgrad, Neutralisationsgrad und Pektinkonzentration ein verschiedener Prozentsatz der Karboxylgruppen dissoziiert; daher muß man auch unweigerlich je nach den Verhältnissen einen anderen Wert für die mittlere Dissoziationskonstante erhalten. (Ähnliches gilt allgemein für makromolekulare Elektrolyte und wohl auch für die unlöslichen Ionenaustauschkörper.)

Die Verwendung der Gleichungen der klassischen Dissoziationstheorie bei heteropolaren Molekülkolloiden ist nur ein Notbehelf. Besonders unbefriedigend ist, daß man teils mit Aktivitäten (pH) und teils mit Konzentrationen (Pektinkonzentration) rechnen muß.

Die *Erhöhung von K'* der hochpolymeren Säuren im Vergleich zu ihrem monomeren Baustein (Tabellen 4 und 8) wird mit der allgemein *größeren Ionenaktivität an Oberflächen* in Zusammenhang gebracht (Lewis, 144; Briggs, 102). Nach Valko (191) und Pauli (160—167) ist dies durch die *besondere Struktur dieser Lösungen* und die *dadurch andersartige Kinetik bedingt.* (Jedes polyvalente Makroanion ist von einer Wolke von Wasserstoffionen umgeben.) In einem solchen System ist die Anzahl von Ionenzusammenstößen und daher die Bildungsgeschwindigkeit undissoziierter Moleküle vermindert. Das Abdissoziieren von H-Ionen erfolgt jedoch ebenso rasch wie bei der niedermolekularen Säure. Es resultiert also im ganzen eine Dissoziationserhöhung.

Die *Erniedrigung von K'* gegenüber der zugehörigen monomeren Säure kann durch die *starken interionischen Kräfte* gedeutet werden. Die *intramolekularen-interionischen Kräfte* sind um so größer, je mehr das Makromolekül aufgeladen ist, je geringer der Abstand der Ladungszentren im Fadenmolekül ist. Beim Pektin steigen die interionischen Kräfte innerhalb eines Makromoleküls mit *stärkerer Verdünnung, abnehmendem Äquivalentgewicht* und mit dem *Neutralisationsgrad.* Dementsprechend nimmt auch K' in diesen drei Fällen ab. Bei sehr hohen Pektinkonzentrationen machen sich eventuell auch *intermolekulare-interionische Kräfte* bemerkbar. — Die Abnahme von K' läßt sich also qualitativ als Funktion der *Ladungsdichte des Makromoleküls* anschaulich betrachten.

Je nach dem Einfluß des kinetischen, K'-erhöhenden oder des elektrostatischen, K'-vermindernden Effektes kann K' in weiten Grenzen variieren. Während die Kinetik der Lösungen heteropolarer Makromoleküle von der klassischen Dissoziationstheorie abweichende Gleichungen verlangt, sollte zur Berücksichtigung der interionischen Wirkungen die Einführung von Aktivitätskoeffizienten genügen. Dies ist jedoch vorläufig noch nicht durchführbar (Hartley und Roe, 123).

Die *Abnahme von K' beim Pektin mit fallendem Äquivalentgewicht* (bzw. Veresterungsgrad) ist verständlich, da dabei der Abstand der ionogenen Gruppen im Makromolekül abnimmt und daher die interionischen Kräfte ansteigen.

Die *Abnahme von K' bei der Neutralisation des Pektins* läßt sich dadurch erklären, daß durch die Bildung stärker dissoziierter Salze die Teilchenladungen ansteigen und daher auch die interionischen Kräfte. Auch die Annahme, daß die verschiedenen Karboxyle des Pektins verschiedene Dissoziationskonstanten besitzen, vermag die Abnahme von K' bei der Neutralisation zu veranschaulichen. Da eine Dissoziationskonstante von der nächstfolgenden sich nur wenig unterscheidet, erhält man doch eine Titrationskurve, die der einer einbasischen Säure recht ähnlich ist. Theoretisch ist jedoch bei letzteren nach Simms (181) ein geringer Anstieg der Dissoziationskonstanten bei der Neutralisation zu erwarten.

Wichtig ist noch der Einfluß von *Neutralsalzzusatz* auf die Azidität von Pektinlösungen. Das Verhalten ist im *wesentlichen gleich wie bei niedermolekularen, schwachen Säuren.* K' nimmt stark zu. Die Erscheinung läßt sich als Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren mit verschiedenen Dissoziationskonstanten diskutieren. — Nach Pauli werden die H-Ionen aus der Ionenwolke um das Teilchen unter Nachdissoziation von H-Ionen in die umgebende Flüssigkeit gedrängt. Trotz der Zunahme der elektrostatischen Kräfte durch Neutralsalzzusatz findet eine Abnahme der interionischen Kräfte zwischen den ionogenen Gruppen eines Makromoleküls (durch Dissoziationszurückdrängung !) statt. Dadurch werden auch durch Neutralsalz die Viskositäten vermindert und die ganzen Viskositätsverhältnisse stark vereinfacht. (Im Gegensatz zur pH-Bestimmung wird die Viskosität praktisch nur von den gelösten Makromolekülen und ihrem elektrischen Zustand, jedoch kaum direkt von den niedermolekularen, freien Ionen der Lösung beeinflußt. Vgl. Abschnitt D). — Die Aziditätszunahme durch Neutralsalz ist qualitativ am leichtesten durch Kationenumtausch verständlich. Damit stimmt auch sehr gut überein, daß bei steigender Neutralsalzzugabe der Suspensionseffekt (Pallmann, 159) kontinuierlich abnimmt. — Theoretisch ist der Einfluß von Neutralsalz auf die Reaktion schwer zu berechnen. Die Theorie ist jedoch für niedermolekulare schwache Säuren

unter Anwendung der Gedankengänge von Debye und Hückel schon zu sehr gut anwendbaren Formeln ausgebaut worden (Simms, 181; Güntelberg und Mitarbeiter, 118; Larsson und Mitarbeiter, 143; Eggert, 109). Auch z. B. v. Halban und Seiler (119) zeigen ein Ansteigen von K bei der Pikrinsäure durch Neutralsalzzusatz auf optischem Wege.

Die Berücksichtigung der interionischen Kräfte (Aktivitätskoeffizienten) wie auch die Betrachtung der diffusen Gegenionenwolken um das Makroanion zeigen, daß *Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante nicht mehr ihren ursprünglichen scharf definierten Sinn* besitzen. Die trotzdem berechneten K'-Werte variieren daher je nach Bedingungen für Pektin stark. Der Gang von K' läßt sich jedoch qualitativ befriedigend durch den elektrischen Zustand des Teilchens (Ladungsdichte) erklären.

Es ist noch zu betonen, daß die echte Löslichkeit der Pektinmakromoleküle im Wasser nicht völlig bewiesen ist. Je nach den Bedingungen ist ein übermolekularer Bau auch in « Lösung » nicht völlig von der Hand zu weisen (Agglomeration zu Mizellen). So nimmt z. B. Kertesz (47) eine « doppelte Struktur » des Pektins an, die er durch folgende Schreibweise versinnbildlicht : $(G_m)_n$, d. h. m Galakturonsäure-Grundmoleküle sind durch Hauptvalenzen (glukosidisch) miteinander verknüpft und n solcher Makromoleküle sind durch Nebenvalenzkräfte miteinander verbunden. Dafür spricht der oft zu beobachtende Einfluß der Vorgeschichte auf das pH einer Pektinlösung.

Für die Ionisationsverhältnisse des Pektins sind eventuell noch *Laktonbildung,* die jedoch bei der monomeren Galakturonsäure in Analogie zur Glukuronsäure gering sein dürfte, und *sterische Hinderung* (innerhalb von Assoziaten oder den Teilen eines geknäulten Fadenmolekels) zu berücksichtigen. Auch die interessante Theorie über die *Bildung von Wasserstoffbrücken* (Huggins, 131) zwischen dem sauren Wasserstoff der Karboxyle einerseits und den OH- oder $COOCH_3$-Gruppen des Pektins anderseits wäre vielleicht zur Erklärung mancher Eigenschaft (Gelbildung) brauchbar (Astbury, 98).

C. Verseifung von Pektinstoffen.

1. Verseifung des Pektins mit NaOH im homogenen und heterogenen System.

Bei alkalischer Reaktion der Lösung erfolgt Demethoxylierung des Pektins. Die Reaktion erfolgt je nach Versuchsbedingungen in einigen Stunden oder Tagen praktisch vollkommen von links nach rechts :

Tabelle 13.

Schema der alkalischen Pektinverseifung.

$$\boxed{P}\begin{matrix}(COOH)_f\\(COOCH_3)_v\end{matrix} + l\,NaOH = \boxed{P}\begin{matrix}(COOH)_x\\(COOCH_3)_y\\(COONa)_z\end{matrix} + (f-x)H_2O + (v-y)\,CH_3OH + (l-z)\,NaOH$$

	x	y	z	Bemerkung
1. $l < f$	$f-l$	v	l	partiell neutralisiert
2. $l = f$	o	v	f	völlig neutralisiert
3. $f < l < (f+v)$	o	$v+f-l$	l	partiell verseift
4. $l = f+v$	o	o	$f+v$	völlig verseift
5. $l > (f+v)$	o	o	$f+v$	wie 4. NaOH-Überschuß

Wegen der raschen Verseifbarkeit des Pektins durch starke Basen kann man leicht durch exakte Dosierung der Lauge jede gewünschte Entmethoxylierung erreichen. Es lassen sich also aus einem Pektin hohen Äquivalentgewichtes Pektine niedrigeren Äquivalentgewichtes herstellen.

Bei Verwendung starker Basen und beim Arbeiten mit Laugenüberschuß kann man ein gewünschtes Äquivalentgewicht durch Unterbrechung der Reaktion durch Zugabe von Säure im Überschuß nur schwer erreichen. Dies gelingt jedoch bei Verwendung schwacher, das Pektin langsamer verseifender Basen, wenn die Reaktionskinetik genau bekannt ist.

Es wurden eine große Anzahl Verseifungen in wässeriger Lösung mit im voraus berechneter NaOH-Zugabe ausgeführt. Die Äquivalentgewichte der erhaltenen Produkte stimmten stets $\pm$ 5 % mit den berechneten überein. Die Verseifungsprodukte wurden wie üblich mit Alkohol oder Salzen mehrwertiger Kationen gefällt, gereinigt und elektrometrisch titriert.

Die Verseifung ist im heterogenen System (z. B. Suspension von Pektin in 60 % Alkohol) sehr einfach zu verfolgen. Die Reaktion erfolgt trotz der Körnchenstruktur des Pektins vollständig wie im homogenen System. Man kann mit Suspensionen von 20 % Pektin arbeiten, während wässerige Sole mit 3 bis 5 % Trockensubstanz schon sehr schwer herstellbar sind und eine sehr hohe Viskosität besitzen. Das Ausfällen, das schwierige Trocknen und das Mahlen des Niederschlages erübrigen sich bei der Verseifung im heterogenen System.

Beispiel einer Verseifung von Pektin mit Natronlauge im Überschuß im heterogenen System:

Es wurden 200 g Pektin I in 4 Litern NaOH-haltigem, 50-prozentigem Alkohol bei 18° C suspendiert. Die Ermittlung der Verseifungsgeschwindigkeit geschah durch Titration der Lauge im pektinfreien Dispersionsmittel.

Tabelle 14.
Heterogene Pektinverseifung.
Äquivalente pro Liter Lösung:
0,485 NaOH.
0,261 Pektinsäure (Grundmolekül).
0,057 freie Karboxyle.
0,204 methoxylierte Karboxyle.

Verseifungsdauer Minuten	Milliäq. H_2SO_4 zur Neutralisation von 10 ccm Dispersionsmittel	% des Esters verseift
0	4,85	0
4	2,39	93
30	2,34	95
60	2,28	98
180	2,26	99
420	2,24	100
1440	2,24	100

Da die Verseifung ein exothermer Prozeß ist, ist bei den konzentrierten Reaktionsgemischen oft die Wärmetönung sehr hoch. Zur Vermeidung von Kettensprengungen muß eine Temperatursteigerung möglichst verhindert werden. Entsprechend der Kinetik bimolekularer Reaktionen in homogener Lösung nimmt auch hier die Verseifungsgeschwindigkeit bei steigender Konzentration zu.

Eingehender wurde die *alkalische Verseifung des Pektins im homogenen System* untersucht. Durch potentiometrische Titration ließen sich die durch Verseifung frei werdenden Karboxylgruppen leicht erfassen. Nach bestimmten Zeiten wurden aus der Reaktionslösung Pektin-Natronlauge aliquote Volumina (25 ccm) entnommen und zur Unterbrechung der Reaktion sofort in eine solche Menge Salzsäure gegeben, die der in der Probe vorhandenen Menge Lauge genau äquivalent ist. Diese sauren Lösungen wurden auf 100 ccm aufgefüllt und elektrometrisch titriert (mit n/100 NaOH, Antimonelektrode). Die Versuche wurden nur mit dem hochveresterten Pektin I bei stets gleicher Konzentration ausgeführt. Die Laugenkonzentration und die Temperatur wurden variiert.

Tabelle 15.
Versuchsplan. Verseifung von Pektin im homogenen System mit NaOH.
3,80 g Pektin I pro Liter, entsprechend 4,6 Milliäq. Pektin
bzw. 18,6 Milliäq. Pektinsäure.

Nr.	Verseifungstemperatur °C	Milliäq. NaOH pro Liter	Milliäq. NaOH pro Liter für Verseifung verfügbar	Milliäq. durch NaOH pro Liter verseifbarer Ester
1	18	40	35,4	14
2	18	32	27,4	14
3	18	24	19,4	14

Nr.	Verseifungs-temperatur °C	Milliäq. NaOH pro Liter	Milliäq. NaOH pro Liter für Verseifung verfügbar	Milliäq. durch NaOH pro Liter verseifbarer Ester
4	18	16,6	12,0	12
5	18	8	3,4	3,4
6	18	4	0	0
7	65	16,6	12,0	12
8	5	16,6	12,0	12

In der folgenden Tabelle 16 sind nur die aus den Wendepunkten der Titrationskurven berechneten Mengen an verseiftem Ester zusammengestellt. Außerdem wurde zur Charakterisierung des Verseifungsverlaufes aus der Gleichung für die Reaktion zweiter Ordnung (Nernst, 155; Eggert, 109) die «scheinbare Verseifungskonstante» V' berechnet:

$$V' = \frac{2{,}303 \cdot 1000}{(a-b) \cdot t} \log \frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a}$$

a = Milliäq. NaOH, die zur Verseifung verfügbar sind, pro Liter.

b = Milliäq. veresterte Karboxyle am Anfang pro Liter (stets 14).

x = Veseifte Menge Ester in Milliäq. pro Liter zur Zeit t in Minuten.

Die Anwendbarkeit dieser Gleichung für einen hochpolymeren Ester ist ebenso problematisch wie die frühere Verwendung der Gleichungen der klassischen Dissoziationstheorie auf Pektin als hochpolymeren Elektrolyt. Es existiert unseres Wissens bisher jedoch keine andere theoretisch abgeleitete brauchbare Gleichung. Der Gang von V' gibt immerhin einen Anhaltspunkt über die Art der Abweichung. In einigen Fällen war die oben angeführte Formel nicht verwendbar, da a und b fast äquivalent waren. Nach einem Vorschlag v. Halbans (s. Skrabal, 182) wurde deshalb die Äquivalenzformel verwendet:

$$V' = \frac{1}{c \cdot t}\left(\frac{c}{c-x} - 1\right)$$

Es wurde V'_a für $c = a$ und V'_b für $c = b$ berechnet. Die V' in Klammern in Tabelle 16 stellen das geometrische Mittel aus V'_a und V'_b dar.

Tabelle 16.

Verseifung von Pektin im homogenen System mit NaOH.
(Versuchsplan in Tabelle 15.)

Nr.	Verseifungsdauer Minuten	Milliäq. verseift pro Liter	% Ester verseift	V'	Nr.	Verseifungsdauer Minuten	Milliäq. verseift pro Liter	% Ester verseift	V'
1	0,5	4,80	34	25,6	4	1270	11,32	95	—
	1	6,24	45	18,2		7047	11,76	98	—
	3	9,24	66	11,9					
	5	11,16	79	11,4	5	1	1,12	33	29,5
	10	12,44	89	8,1		2	1,68	49	26,0
	15	13,12	94	7,1		5	2,36	69	19,8
	25	13,32	95	4,7		10	2,44	72	10,0
	40	13,72	98	3,9		30	3,00	88	6,0
	5431	13,94	100	—		60	3,28	97	4,7
						180	3,32	97	1,8
2	1	4,12	29	13,9					
	2,5	6,44	46	14,5	6	1—9720	0,00	—	—
	5	8,72	62	8,0					
	10	11,44	82	8,7	7	0,5	5,56	46	115
	120	13,42	96	1,6		2	7,76	65	58
	1398	13,76	98	—		3	8,60	72	51
						5	9,24	77	39
3	1	2,40	17	(10,4)		10	10,72	89	39
	3	4,24	30	(7,1)		20	11,20	93	27
	5	4,92	35	(5,1)		30	11,28	94	19
	10	9,20	66	(5,8)		60	11,52	96	12
	30	11,24	80	(4,7)		120	11,60	97	7
	60	12,04	86	(3,5)		1030	11,76	98	—
	195	12,48	89	(1,2)		7751	11,92	99	—
	357	12,52	89	—					
	457	12,80	91	—	8	1	1,12	9	(7,3)
	1278	13,32	95	—		2	2,00	17	6,3
	7055	13,64	97	—		5	3,20	27	5,1
						10	4,12	34	3,3
4	1	1,36	11	8,1		30	6,56	55	1,8
	2	2,44	20	9,8		60	7,80	65	1,9
	5	4,20	35	7,6		123	8,88	74	1,4
	10	6,04	50	6,7		243	9,48	79	0,9
	30	8,04	67	4,2		1070	10,44	87	—
	60	9,24	77	3,2		1670	10,48	87	—
	190	10,64	89	2,0		2526	10,88	91	—
	329	10,84	90	—		3950	10,96	91	—
	449	10,96	91	—		6830	11,24	94	—

Die Versuche zeigen, daß die Verseifung erst beginnt, wenn die von Anfang an freien Karboxyle neutralisiert sind. Schon nach relativ kurzer Zeit (wenige Minuten bis einige Stunden) wird der größte Teil des Esters verseift (s. Prozentzahlen der Tabelle 16). Interessant ist der Gang von V'. *In allen Versuchsreihen nimmt V' mit der Zeit stark ab.* (Ganz am Anfang dürfte V' noch bedeutend größer sein. Das vorliegende Zahlenmaterial gestattet jedoch eine Extrapolation nicht.) Die einfache Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung ist bei der Pektinverseifung nicht gültig. Das im Lauf der Verseifung gebildete Salz hemmt die weitere Entmethoxylierung.

Auch ein Einfluß der Laugenkonzentration auf V' ist klar ersichtlich. V' scheint in Lösungen mit äquivalenten Mengen von Ester und Lauge ein Minimum aufzuweisen. Der starke Anstieg von V' mit der Temperatur (Nrn. 4, 7 und 8) entspricht dem Verhalten niedermolekularer Ester (Vergleich bei gleichem Verseifungsgrad).

2. Verseifung des Pektins mit NH_4OH im homogenen System.

Der Versuch wurde analog dem mit Natronlauge in wässeriger Lösung mit Pektin I bei 18° C ausgeführt. Zur Titration wurde die Chinhydronelektrode verwendet.

Tabelle 17.

Versuchsplan. Verseifung von Pektin im homogenen System mit NH_4OH.
9,56 Milliäq. Pektinsäure pro Liter,
bzw. 2,36 Milliäq. Pektin I pro Liter und Versuch.

Nr.	Milliäq. NH_4OH pro Liter	Milliäq. NH_4OH pro Liter für Verseifung verfügbar	Milliäq. Ester durch NH_4OH verseifbar pro Liter
1	4,27	1,91	1,91
2	6,67	4,31	4,31
3	13,33	10,97	7,20

Die Messungen und Berechnungen sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Die Verseifung mit Ammoniak ist entsprechend seiner geringeren Basenstärke bedeutend langsamer als mit Natronlauge erfolgt. Am Ende der langen Versuchsdauer (200 Stunden) sind die Lösungen bei der Verseifung mit Ammoniak noch weit vom Gleichgewicht entfernt. *V' nimmt mit der Zeit sehr stark ab.* Vergleicht man V' der drei Versuche nach gleichen Zeiten, so zeigt sich, daß anfangs V' mit steigendem Ammoniakgehalt zunimmt; nach längerer Verseifungszeit verhält sich V' umgekehrt. Es sei erwähnt, daß auch bei niedermolekularen Estern V' bei der Verseifung mit Ammoniak durch die gebildeten Ammoniumsalze mit der Zeit etwas abnimmt (nach Wi. Ostwald, zit. bei Nernst, 155).

Tabelle 18.
Verseifung von Pektin im homogenen System mit NH_4OH.
(s. Versuchsplan in Tabelle 17.)

Nr.	Verseifungsdauer Minuten	Milliäq. Ester verseift pro Liter	% Ester verseift	V'
1	10	0,10	5,6	0,75
	20	0,12	6,8	0,43
	60	0,20	11,1	0,26
	120	0,22	12,2	0,14
	240	0,26	14,4	0,087
	480	0,42	23,3	0,073
	1500	0,96	53,2	0,070
	2880	1,16	64,4	0,050
	4500	1,24	68,9	0,036
	8640	1,40	77,9	0,024
	12000	1,44	80,0	0,019
2	2	0,22	5,1	3,7
	5	0,24	5,6	1,8
	10	0,34	7,8	1,1
	20	0,44	10,2	0,80
	60	0,48	11,2	0,29
	120	0,56	13,0	0,18
	240	0,82	19,1	0,13
	480	0,90	21,0	0,078
	1500	1,62	40,0	0,050
	2880	2,04	48,5	0,038
	4500	2,44	56,8	0,033
	8640	2,88	67,0	0,024
	12000	3,32	77,2	0,025
3	1	0,72	10,0	10,4
	2	0,94	13,1	6,5
	5	0,94	13,1	2,6
	10	1,04	14,4	1,6
	20	1,12	15,6	0,78
	60	1,24	17,2	0,30
	120	1,48	20,0	0,17
	240	1,60	22,3	0,11
	480	2,10	28,2	0,076
	1500	3,16	43,8	0,042
	4500	4,32	60,0	0,025
	8640	5,28	73,4	0,020

3. Verseifung des Protopektins im Apfeltrester durch NaOH und NH_4OH unter gleichzeitiger Extraktion der mobilisierten Pektinstoffe.

Lauge verseift das Protopektin auch im pflanzlichen Gewebe, z. B. im Apfeltrester. Beim Einwirken von NaOH oder KOH im Überschuß läßt sich nur völlig demethoxyliertes Pektat extrahieren. Es lassen sich so Ausbeuten von 10 und mehr Prozent Pektat aus Apfeltrester erzielen. Für ein hochmolekulares Produkt darf die Temperatur nicht über 40° C und die Laugenkonzentration nicht über ⅕ normal gesteigert werden.

Durch Einwirkung schwächerer Basen erhält man zwar geringere Ausbeuten, es gelingt jedoch, nur partiell verseifte Produkte zu isolieren. Schwache Basen wie Hexamethylentetramin oder Pyridin verseifen Pektin kaum. Ein Vorversuch ist in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19.

Extraktion von je 10 g Apfeltrester durch Schütteln mit 100 ccm Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur. (Die Ausbeute betrug im Mittel 5 % Pektin.)

Normalität des NH_4OH	Dauer des Schüttelns in Stunden	Äquivalentgewicht des extrahierten Pektins
n	1	410
n/5	2	417
n/10	2	716
n/10	6	615

Extraktion von Pektin aus Trester mit Ammoniak (Perkolation).

20 g lufttrockener Trester wurden in einen Glasvorstoß gegeben und mit Glaswolle unter- und überschichtet. Bei Zimmertemperatur wurde von unten nach oben zuerst n/10 NH_4OH, dann n-NH_4OH und schließlich n NaOH hindurchgeschickt (Schichthöhe des Tresters 15 cm). Die Perkolation macht sehr große Schwierigkeiten, da bei alkalischer Reaktion der Trester sehr stark aufquillt und sehr undurchlässig wird. Das Perkolat wurde in verschiedene Fraktionen getrennt, die einzeln untersucht wurden (s. Tabelle 20).

Auffallend ist das hohe Äquivalentgewicht des zuerst extrahierten Pektins. Je länger der Trester mit der Base in Kontakt ist, desto stärker ist das extrahierte Pektin verseift.

4. Verseifung des Pektins mit Wasserstoffionen.

Pektin wird durch H-Ionen viel langsamer verseift als durch OH-Ionen. Die Kenntnis der sauren Hydrolyse ist jedoch wegen der meist bei saurer Reaktion erfolgenden Pektinextraktion und wegen der Verwendung des Pektins zu Gelierungszwecken bei einem pH unter 4 von praktischer Wichtigkeit. *Säurekonzentration und Temperatur beeinflussen die Demethoxylierung stark.* Olsen und Stuewer

Tabelle 20.

Kontinuierliche Perkolation von 20 g Apfeltrester mit NH_4OH und NaOH.

Nummer der Perkolationsfraktion	ccm Perkolat	Perkolationszeit Minuten	g Pektin in der Fraktion	Äquivalentgewicht
1 mit n/10 NH_4OH . . .	100	22	0,1952	1220
2 mit n/10 NH_4OH . . .	100	20	0,1674	1120
3 mit n/10 NH_4OH . . .	100	40	0,1389	1070
4 mit n/10 NH_4OH . . .	230	35	0,2208	850
5 mit n/10 NH_4OH . . .	500	160	0,1895	622
6 mit n/10 NH_4OH . . .	1000	210	0,1697	436
Summe: 1—6	2030	487	1,0815	
7 m. n NH_4OH	700	4 h	0,558	176[1]
8 m. n NaOH	250	2 h	0,445	176[1]

[1] Entsprechend dem Äquivalentgewicht der völlig OCH_3-freien Pektinsäure.

(U. S. Pat. 2 132 577) vermindern durch Säureeinwirkung das Äquivalentgewicht des Pektins. Gibt man zu Lösungen von hochmethoxyliertem Pektin starke Mineralsäure, so wird bei Zimmertemperatur in einigen Monaten bis zur Pektinsäure verseift. Da die letztere, wenn sie noch hochpolymer ist, wasserunlöslich ist, bildet sich ein Gel, das starke Synärese zeigt. Bei höherer Temperatur erfolgt die Hydrolyse viel rascher. Die Pektinsäure fällt z. B. bei 60° C nach einigen Stunden flockig aus. Es hat bereits ein starker Kettenabbau stattgefunden. Bei hohen Temperaturen ist die Molekülverkürzung (Sprengung der glykosidischen Bindungen, Zunahme des Reduktionsvermögens) sehr stark neben der Verseifung, bei niedrigeren Temperaturen ist der Abbau gering. Auch in Obstsäften kann durch Verseifung wasserunlösliche Pektinsäure oder Ca-Pektat entstehen. Sie ist hier jedoch meist nicht durch H-Ionen, sondern durch das Enzym Pektase bedingt.

Im folgenden wurde der *Einfluß des Kochens auf den Methoxylierungsgrad des Pektins* mit und ohne Mineralsäurezusatz untersucht. Es wurde am Rückflußkühler gekocht. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen (s. Tabelle 21). — Die saure Verseifung kann man zunächst als Reaktion erster Ordnung betrachten, da die *H-Ionen den Prozeß nur katalysieren, ohne wie die OH-Ionen bei der alkalischen Verseifung verbraucht zu werden.* Während der Verseifung werden jedoch noch weitere H-Ionen frei, die die Verseifung autokatalytisch fördern. Die Zunahme der Wasserstoffaktivität ist aber, besonders bei Anwesenheit von Mineralsäuren, gering. Die Verseifung wird durch den gleichzeitig stattfindenden Kettenabbau, der viskosimetrisch verfolgt werden

kann, kompliziert. Es ist anzunehmen, daß hier wie bei der alkalischen Verseifung ein hohes Molekulargewicht die Verseifung verlangsamt. Da das Molekulargewicht mit der Zeit abnimmt, wird die Verseifung im Verlauf der Reaktion begünstigt. Trotz der genannten Schwierigkeiten wurde die Gleichung erster Ordnung verwendet.

$$S' = \frac{2{,}303 \cdot 1000}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

a = Milliäq. Methylester am Anfang pro Liter = 14.
x = Milliäq. Ester pro Liter verseift nach t Minuten.

Tabelle 21.

Saure Verseifung von Pektin in Lösung.
Pro Liter 3,80 g Pektin I, entsprechend 4,6 Milliäq. Pektin, bzw. 18,6 Milliäq. Pektinsäure.

Kochdauer Minuten	Relative Viskosität (Ostwald-Visk. 20°)[1]	Milliäq. Ester verseift pro Liter	Ester verseift %	S'
1. Reine Pektinlösung (Viskosität anfangs 6,02).				
30	3,58	0,3	2,1	6,6
60	2,43	0,4	2,9	4,9
120	1,69	0,7	5,0	4,1
240	1,37	1,1	7,9	3,6
960	1,05	2,6	18,6	2,4
2. Pektin mit 12,5 Milliäq. H_2SO_4 pro Liter (Visk. 5,95).				
30	3,17	0,4	2,9	9,8
60	2,04	1,0	7,2	12,8
120	1,36	2,2	15,7	14,4
240	1,18	3,5	25,0	12,2
960	1,00	8,6	61,4	9,9

[1] Viskosität von Wasser gleich 1,00.

Die Verseifung erfolgt bei Mineralsäurezusatz, wie zu erwarten, bedeutend rascher als im reinen Wasser. — Für eine genaue Erforschung der Kinetik wäre eine größere Zahl von Versuchen nötig. (Entsprechende Versuche sind zurzeit im Gang.) Die S'-Werte sind mit den V'-Werten bei der alkalischen Verseifung nicht vergleichbar wegen der verschiedenen Dimensionen dieser beiden Größen. Interessant ist der geringe Einfluß des Salzsäurezusatzes auf die Viskositätsabnahme (irreversible Molekülverkürzung). Da direkt die Viskosität der Reaktionslösungen bestimmt wurde, hat auch der Veresterungsgrad einen kleinen Einfluß auf die Viskosität.

5. Besprechung der Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung der Literatur.

Eine ähnliche Betrachtungsweise wie die obige über die Ionisation des Pektins (B, 9) vermag auch die *Kinetik der alkalischen Verseifung* wenigstens qualitativ zu erklären.

Zunächst sei die Literatur über den Einfluß von Basen auf Pektin besprochen. — Haynes (33) beobachtete, daß Pektat im alkalischen Milieu durch Salze besonders leicht koagulierbar ist. — Von Fellenberg (27) zeigte als erster, daß durch Lauge Methylalkohol abgespalten wird. — Claysen, Norris und Schryver (18) fanden bei Behandlung von Pflanzenmaterial mit Natronlauge im Extrakt Methylalkohol. — Tutin (90) gelang es, durch Lauge Pektat aus dem Gewebeverband herauszulösen. Durch Extraktion bei 80° C tritt Zersetzung des Pektins ein, mit Mineralsäure fällt keine schwer wasserlösliche Pektinsäure aus. — Huber (42) erhielt als erster ein US-Patent zur Extraktion von Pektinstoffen mit Natronlauge. — Hardy (32) extrahierte bei 98° und bei 126° im Autoklav. Bei pH über 7 wurde das Pektin völlig zerstört. — Ahmann und Hooker (1) stellten bei NaOH-Überschuß bereits bei 50° C Zerstörung des Pektates fest. Die Titration ergab für die Pektinsäure Äquivalentgewichte unter 176; dies spricht für Bildung niedermolekularer Säuren. — Nanji und Norman (62) zeigten, daß durch partielle Verseifung mit Lauge die Geliereigenschaften verändert werden. Trimethylpektin soll das «beste» Gel liefern. — Nach Candlin und Schryver (16) wurde Pektin durch Lauge, besonders bei höherer Temperatur (100° C), leicht dekarboxyliert. — Dabei fanden Norman und Martin (64) als Abbauprodukte Ameisen-, Oxal- und Milchsäure. — Ehrlich (23) bezeichnete das Produkt einer vorsichtigen Alkalibehandlung des Pektins als Gelpektolsäure, die leicht bei stärkerer Einwirkung weiter abgebaut wurde, jedoch im Gegensatz zum sauren Abbau ohne Freiwerden von Aldehydgruppen. — Nach Kudrjasewa und Artenjewa (49) nimmt mit zunehmender Methoxylabspaltung das « Geliervermögen » ab. — Whistler, Martin und Harris (92) konnten aus Baumwolle die geringen Pektinmengen mit Natronlauge völlig als Pektat herauslösen. — Horn (41) berechnet das Äquivalentgewicht vor und nach Verseifung. Sie meint, daß die Sprengung von Laktonen durch Alkali zu berücksichtigen sei. — Nach Lüdtke und Felser (54) treten durch Behandlung von Pektin mit Natronlauge im Überschuß neben der Verseifung noch andere unbekannte Veränderungen am Pektinmolekül ein.

Pektin wird also durch starke Basen sehr leicht verseift. Von gleichzeitig stattfindenden Abbaureaktionen (Kettensprengungen usw.) sei im folgenden abgesehen. Methylglutin wird nach Matula (149)

auch sehr rasch verseift. (Nach W. Neelmeier (zit. bei Skrabal, 182) wird z. B. Oxalsäure-Methylester sehr rasch, fast explosionsartig verseift. Das gleiche gilt nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Dr. E. Eichenberger (Agrikulturchem. Inst. ETH) auch für Brenztraubensäureester.) — Nach Schneider und Bock (35; 1938) spaltet NaOH den Methylalkohol des Pektins etwa ebenso rasch ab wie den des Schleimsäuremethylesters. *Pektin verhält sich also sehr ähnlich wie einfache niedermolekulare Ester.* Dies gilt nicht nur bei der Verseifung durch Laugen, sondern z. B. auch bei der *sauren Verseifung*, die bei Pektin und Schleimsäuremethylester mit HCl bei 100° C mit sehr nahe beieinander liegenden Geschwindigkeiten erfolgt (Schneider und Bock, 35). Ähnliches gilt auch für die *enzymatische* Verseifung. So hydrolysiert nach Neuberg und Ostendorf (s. Kertesz, 46) die Tabakpektase das Ca-Salz der Methyl-d-Weinsäure ebenso wie Pektin. Die enzymatische Demethoxylierung ist nach Kertesz (46) annähernd eine monomolekulare Reaktion.

Wegen der mehr oder weniger molekularen Löslichkeit des Pektins im Wasser, besonders bei alkalischer Reaktion, erschien es zunächst erlaubt, für die Verseifung die *Gleichung zweiter Ordnung der klassischen Kinetik* zu erproben. Die Versuche zeigen eine *starke Abnahme der « Verseifungskonstanten» V' mit der Zeit und eine deutliche Abhängigkeit von V' von den Konzentrationsverhältnissen.* Interessant wären Verseifungsversuche an Galakturonsäuremethylester. Hier sollte die Gleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung erfüllt sein. Der Einfluß von Ammoniak im Vergleich zu NaOH und einer Temperaturänderung auf V' ist durchaus ähnlich wie bei niedermolekularen Estern.

Abel (95) behandelt die Verseifung von Estern, bei denen Säure oder Alkohol mehrwertig sind, als Stufenreaktion. Er leitet eine Gleichung ab, die der von uns verwendeten sehr ähnlich ist und nur noch die Valenz der mehrwertigen Säure (bzw. des Alkohols z. B. bei gewöhnlichen Fetten) enthält. Elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt er nicht.

Wie bei der Ionisation kann man den Einfluß des makromolekularen Aufbaues des Pektins auf die Verseifung gedanklich in einen kinetischen und interionischen Faktor aufteilen. Während jedoch bei der Ionisation beide Faktoren einander entgegenwirken, dürften hier beide die Verseifungsgeschwindigkeit vermindern. *Die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes zwischen Estergruppen und Hydroxylionen ist unter vergleichbaren Bedingungen in der makromolekularen Lösung (des Esters) vermindert.* Erst weit entfernte Estergruppen eines flexiblen Kettenmoleküls können als kinetisch unabhängig voneinander betrachtet werden (Kuhn, 142; Powell, Clark, Eyring, 169). Vielleicht spielt auch die sterische Hinderung eine Rolle.

Durch die *während der Verseifung steigende negative Aufladung des Moleküls* ist ein Absinken von V' mit der Zeit verständlich; die Hydroxylionen haben jetzt größere Schwierigkeiten, sich dem Teilchen zu nähern. Man kann annehmen, daß die Hydroxylionen, um verseifend zu wirken, jetzt eine größere kritische kinetische Energie besitzen müssen (Maxwell-Verteilung).

Die saure Verseifung der Azetylzellulose (Seki, 180) gehorcht im Gegensatz zur alkalischen Verseifung des Pektins dem Massenwirkungsgesetz. Dadurch wird wahrscheinlich, daß die elektrische Aufladung der Makromoleküle die Inkonstanz von V' beim Pektin bedingt. Ein Ester wird bei der Verseifung in eine Säure (bzw. ein Salz) und einen Alkohol aufgespalten. Bei der Hydrolyse des Pektins ist das Salz (Pektinat), bei der der Azetylzellulose ist der Alkohol (regenerierte Zellulose) hochmolekular. Die Zellulose enthält praktisch keine ionogenen Gruppen. Daher ist auch bei der Verseifung der Azetylzellulose keine Abweichung von der klassischen Reaktionskinetik wegen starker interionischer Kräfte zu erwarten.

Die Beziehung zwischen der Verseifung des Pektins mit der niedermolekularer Verbindungen ist jedoch sehr deutlich ebenso wie bei der Dissoziation. Bei Di-estern zweibasischer Säuren wird auch die erste Säuregruppe aus den gleichen elektrostatischen Gründen viel leichter freigelegt als die zweite. « Die interionischen Kräfte machen sich nicht nur bei chemischen Gleichgewichtsverhältnissen, sondern auch bei chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten geltend. » (Bjerrum, 101). So dürfte z. B. Neutralsalzzusatz, der das Teilchenpotential vermindert, auch die Verseifung fördern.

Es wurden die Resultate der Titrationen und der Verseifungsversuche eingehend diskutiert, da sie die *Abhängigkeit vieler Eigenschaften des Pektins von der Molekülgröße und dem Äquivalentgewicht* verständlich machen.

Die *elektrochemischen Eigenschaften des Pektins* sind von großem Einfluß auf die Löslichkeit, die Fällbarkeit durch verschiedenwertige Elektrolyte, die Geliergeschwindigkeit usw. (s. Einfluß des Äquivalentgewichtes bei Olsen, Stuewer, Fehlberg, Beach, 70; Eichenberger, 25).

Mit steigendem Molekulargewicht des Pektins nimmt die Wasserlöslichkeit ab, die Fällbarkeit (durch Alkohol oder Elektrolyte) nimmt zu. Bei konstanter Molekülgröße sinkt die Wasserlöslichkeit bei fallendem Äquivalentgewicht, und entsprechend steigt die Koagulationsbereitschaft. Je tiefer das Äquivalentgewicht ist, desto geringer ist der Abstand der ionogenen Gruppen. Bei der völlig verseiften Pektinsäure beträgt er nur 5,5 Å. Hochpolymere Pektinsäure ist daher sehr wenig wasserlöslich, und das wasserlösliche Na-Pektat kann bereits durch NaCl gefällt werden. Je höher das Äquivalentgewicht ist, desto geringer

ist die negative Teilchenladung und desto höher muß die Wertigkeit vergleichbarer Kationen (Na, Mg, Al) für eine Ausfällung sein. Pektine sehr hohen Äquivalentgewichtes können nur durch hochwertige Kationen (Th, Hexol) koaguliert werden.

Nach Hinton (38) soll nur der undissoziierte Teil des Pektins, wenn seine Konzentration eine « bestimmte Löslichkeitsgrenze » überschritten hat, zur Geléefestigkeit beitragen. Wir können uns seine Auffassung in dieser einfachen Formulierung zwar nicht zu eigen machen, sind jedoch auch von einer engen Beziehung zwischen Elektrolytcharakter und Geliereigenschaften überzeugt.

Bungenberg de Jong und Teunissen (14) haben bei vielen negativen Biokolloiden, u. a. auch bei Na-Pektat und Na-Pektinat, auf die weitgehende Parallelität von Elektrolyteigenschaften und kolloidchemischem Verhalten hingewiesen. Es zeigte sich gute Übereinstimmung zwischen dem elektrochemischen Äquivalentgewicht und der elektrophoretisch bestimmten reziproken Hexolzahl.

Beim Pektin sind die Eigenschaften stark von der Teilchengröße und Teilchenladung abhängig, die beide beim Pektin leicht geändert werden können (Abbau und Verseifung). An einer Eigenschaft, der leicht bestimmbaren Viskosität, soll dies im folgenden gezeigt werden.

D. Viskosimetrische Untersuchungen an Lösungen von Pektinstoffen.

1. Viskosität von Solen.

Die Bestimmung der Viskosität hat sich ganz besonders zur Untersuchung von Solen hydrophiler Linearkolloide bewährt (Staudinger, 184; 185). Bereits Graham (168) bezeichnete das Viskosimeter als « Kolloidoskop ». Schon geringe Abweichungen im Lösungszustand bewirken hier meßbare Veränderungen der inneren Reibung. Molekülgröße und Molekülform des Gelösten, Assoziationen zwischen den Molekülen und die Affinität zum Lösungsmittel sowie die elektrochemischen Eigenschaften (Dissoziation, Aufladung) beeinflussen die Viskosität der Lösung. Aus dem Gang der inneren Reibung bei der Änderung irgendeines Faktors kann man jedoch oft allein keinen sicheren Schluß auf den stattgefundenen Vorgang ziehen. (Nitschmann und Guggisberg, 156.)

Oft zeigen sich mehr oder weniger enge Korrelationen zwischen der Viskosität der Lösung eines hochmolekularen Stoffes und anderen schwerer bestimmbaren Eigenschaften, wie z. B. den *Gelierungseigenschaften* beim Pektin. Meist handelt es sich dabei nur um empirisch gefundene Regeln. Die Viskosität ist vor allem zur Ermittlung von *Molekulargewichten* (Staudinger) sehr viel herangezogen worden. Dies ist zunächst für heteropolare Molekülkolloide wegen des großen Einflusses der elektrischen Aufladung des Teilchens schwierig. Erst

durch Ausschaltung dieses Faktors wird eine relative Molekulargewichtsbestimmung möglich, z. B. durch Zusatz von niedermolekularen Elektrolyten im Überschuß oder durch Überführung in polymeranaloge, nichtdissoziierende Verbindungen. Man bestimmt jedoch stets nur ein « mechanisches Molekulargewicht », das zunächst durchaus nicht mit dem « chemischen » oder « physikalischen » (berechnet aus der kinetischen Teilchenenergie wie bei der Kryoskopie und Osmose) übereinstimmen muß. (Busse, 105.) Theoretisch ist das Molekulargewicht schwer aus der Viskosität der Lösung zu berechnen.

Es sei hier nicht auf allgemein theoretische Fragen und die Methodik eingegangen, da über die Viskosimetrie von Lösungen eine große Literatur besteht, darunter auch einige zusammenfassende Darstellungen, z. B. Kremann, 140; Hatschek, 124; Barr, 100; Staudinger, 184; First and Second Report on Viscosity and Plasticity, 113; Houwink, 130; Scott Blair, 179; Staudinger, 185; Philippoff, 168; Staudinger, 186. Außer den Untersuchungen von Staudinger (184) und Kern (135) über die Viskosität der synthetischen Polyacrylsäure können hauptsächlich die zahlreichen Arbeiten von Bungenberg de Jong und Kruyt an negativen, hydrophilen Biokolloiden (meist in Recueil de Trav. chim. de Pays-Bas und Kolloidchem. Beiheften) zum Vergleich für das Verhalten des Pektins herangezogen werden.

Zur Charakterisierung der Viskosität der Lösungen sollen folgende Größen verwendet werden:

Spezifische Viskosität $= \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$.

Dabei bedeuten: η = Viskosität der Lösung
η_0 = Viskosität des Lösungsmittels.

An Stelle des vielgebrauchten Quotienten η_{sp}/c verwenden wir den hundertmal kleineren Wert:

$\eta_{sp}/c \cdot 100 = Z$

Z = Zähigkeitszahl (Schulz & Blaschke, 177; intrinsic viscosity nach Kraemer zitiert bei Mark, 148).

c = Grundmolarität = g Substanz pro Liter Lösung dividiert durch Molekulargewicht des Grundmoleküls.
Bei unseren Untersuchungen beträgt das Molekulargewicht des Grundmolekels:

Nitropektin	250
Pektinsäure	176
völlig methoxyliertes Pektin	190

$c \cdot 100$ = Millimol des Grundmoleküls in 100 ccm Lösung.

Z gilt stets nur für die Pektinkonzentration, bei der die betreffende Messung ausgeführt wurde. Eine Extrapolation von Z für c = 0 ist für heteropolare Kolloide schwierig.

Da uns speziell der Einfluß des gelösten Pektinstoffes auf die innere Reibung interessiert, sagt Z viel mehr aus als die bloße Angabe der Viskosität der Lösung bei einer bestimmten Konzentration (Robinson, 174). Z ist ein Maß für die Zusatzarbeit pro Konzentrationseinheit des Pektins, die beim Strömen der Pektinlösung verglichen mit dem reinen Lösungsmittel aufgewendet werden muß. Z ist dieser Energie, die in Wärme übergeführt wird, proportional. *Das berechnete Z gilt stets nur unter den jeweiligen Versuchsbedingungen.* Die Berechnung von Z beruht also in keiner Weise auf der Annahme irgendeines Viskositätsgesetzes (nach Hagen-Poiseuille, Einstein oder Staudinger). Es sei nur darauf hingewiesen, daß beim Abweichen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz streng genommen von einer Viskosität nicht mehr gesprochen werden darf.

Gerade für die Lösungen heteropolarer Makromoleküle ist Z nur als Zustandsgröße und nicht als Materialkonstante zu bewerten. Auch hier interessiert uns zunächst, ähnlich wie bei der Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstanten aus den potentiometrischen Bestimmungen, die Veränderung von Z bei kontinuierlicher Variation eines Faktors. Erst wenn die Variabilität von Z genau bekannt ist, kann man Z, wenn stets unter vergleichbaren Bedingungen gemessen wird, zur Charakterisierung verschiedener Präparate verwenden.

Die folgenden Messungen wurden meist mit dem Höppler-*Präzisions-Viskosimeter* (128) *bei 20,00° C* vorgenommen. Wenn bei einer anderen Temperatur oder mit einem anderen Viskosimeter gemessen wurde, wird dies im Text angegeben. Bei der Untersuchung des Einflusses niedermolekularer Zusätze wurde auch stets die Viskosität des Lösungsmittels mit dem Zusatz ohne Pektinstoff bestimmt und zur Berechnung von Z verwendet. Da stets nur bei relativ geringen Solkonzentrationen gemessen wurde, konnte das Dichteverhältnis von Lösung und Lösungsmittel vernachlässigt werden.

2. Viskosität von Nitropektin in Aceton.

Die Arbeiten des Chemischen Institutes in Karlsruhe (Henglein, Schneider, Ziervogel, Fritschi und Bock, 35) waren für die Kenntnis des Pektins als hochmolekularer Naturstoff grundlegend. Die Überführung des Pektins in wasserunlösliches, acetonlösliches, polymer-analoges Nitropektin — angeblich ohne nennenswerten Kettenabbau — gestattete Molekulargewichtsbestimmungen auf osmotischem Wege und dadurch die Berechnung der K_m-Konstanten nach Staudinger aus parallel angestellten viskosimetrischen Bestimmungen.

Es wurde von uns eine größere Anzahl Viskositätsbestimmungen an Nitropektinen durchgeführt. Die Nitrierung geschah nach den Angaben

von Schneider und Bock (77). Auch wir erhielten eine *Parallelität zwischen Z,* extapoliert für unendliche Verdünnung, *und der Geléefestigkeit* (bestimmt mit dem Tarr-Baker-Jelly-Tester [Baker, 2]). *Für alle hochmolekularen Präparate erwies sich Z des Nitropektins, gelöst in Aceton, als konzentrationsabhängig.* Meist nimmt Z mit der Nitropektinkonzentration zu; oft erhält man jedoch beim Auftragen von Z gegen die Konzentration Kurven mit einem Minimum. Von einer Konstanz kann keinesfalls gesprochen werden. In Tab. 22 sind einige Messungen zusammengestellt.

Tabelle 22.

Vikosität von Lösungen verschiedener Nitropektine in Aceton.

c	Z
1. Hochgrädiges Handelspektin-H	
0,0156	4,08
0,00780	2,05
0,00390	1,43
0,00195	0,873
0,000975	0,975
0,000488	1,02
2. Niedergrädiges Handelspektin-N	
0,01936	3,97
0,00968	1,94
0,00484	1,24
0,00242	0,920
0,00121	0,787
0,00061	0,777
3. Selbst extrahiertes Pektin I	
0,00675	2,52
0,00273	1,95
0,00136	1,76
0,00068	1,92

An zwei Pektinen des Handels wurde außerdem geprüft, ob für Nitropektinlösungen das *Hagen-Poiseuillesche Gesetz* gilt.

Präparat H war ein hochwertiges, gut gelierendes Pektin. Von Präparat N brauchte es die dreifache Menge, um ein Gelée gleicher Festigkeit herzustellen (Tarr-Baker-Test). Die Präparate wurden zunächst wiederholt mit Salzsäure-alkohol (50 % Alkohol, 1 ccm konz. HCl pro 100 ccm Mischung) gereinigt. Die Nitrierung erfolgte nach Vorschrift von Schneider und Bock. Das Nitropektin wurde nach der Fällung in Wasser abgenutscht, in Aceton gelöst, nochmals in einer großen Menge Wasser gefällt und auf der Nutsche gründlich mit Wasser und Methylalkohol gewaschen. Darauf wurde das Nitropektin bei 60° C getrocknet und in frisch destilliertem Aceton gelöst. Die Lösungen wurden vor den Mes-

sungen durch Jenaer Glasfilter filtriert. Eine spezielle Vorrichtung verhinderte die Verdunstung des Acetons während der Messung (Meyer und Van der Wyk, 152).

In Tabelle 23 ist Z für die beiden Präparate in Abhängigkeit von der Konzentration und vom Überdruck berechnet.

Tabelle 23.

Abweichung vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz bei Lösungen von Nitropektin in Aceton (Ostwald-Viskosimeter bei 20,0° C).
(Ohne Anwendung von Überdruck beträgt der wirksame Druck 8,40 ccm Wassersäule.)

Nitropektin N.

g Nitropektin pro Liter	2,4	4,7	6,2	8,2	12,7
Überdruck p cm H_2O	Zähigkeitszahl Z				
0	1,16	3,43	3,87	6,50	13,60
20	1,08	2,42	2,83	4,94	9,80
40	1,08	2,25	2,51	4,20	8,90
60	1,26	2,08	2,30	3,84	7,70
80	—	1,86	2,13	3,44	7,28
100	—	1,92	2,01	3,10	6,70
120	—	—	1,97	3,00	6,19
140	—	—	—	2,80	5,82

Nitropektin H.

g Nitropektin pro Liter	0,51	1,02	2,04	4,08	8,16
Überdruck p cm H_2O	Zähigkeitszahl Z				
0	1,20	1,82	5,24	46,7	—
5	0,98	1,42	4,00	28,0	—
10	1,00	1,32	3,50	23,7	—
15	1,04	1,30	3,20	—	—
20	1,17	1,38	3,05	17,8	96,2
30	1,22	1,38	2,70	13,8	—
40	—	1,48	2,55	11,2	52,4
50	—	—	2,47	9,75	—
60	—	—	2,37	8,25	31,0
70	—	—	2,35	7,50	—
80	—	—	—	6,75	25,0
100	—	—	—	5,50	20,0
130	—	—	—	4,75	15,0
170	—	—	—	3,75	11,8

Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz sind also bei Nitropektin sehr groß. Sie nehmen mit steigender Konzentration sehr stark zu. Das Präparat H, mit der höheren Viskosität bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten, zeigt eine viel stärkere Viskositätsabnahme mit steigender Schubspannung als das schlechter gelierende Präparat N. Sowohl aus dem absoluten Wert von Z als auch aus dem von den Strömungsbedingungen abhängigen Gang von Z kann man auf das Molekulargewicht des Pektins schließen. Je größer unter vergleichbaren Bedingungen die Abweichung vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz ist, desto größer ist das Teilchen. Will man jedoch das relative Molekulargewicht durch Viskositätsmessungen ohne Variation der Strömungsbedingungen ermitteln, so muß man bei sehr geringen Konzentrationen arbeiten, da hier meist die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zu vernachlässigen sind.

Der geringe Viskositätsanstieg der stark verdünnten Lösungen ist bei höheren Überdrucken durch Turbulenz bedingt.

Aus den Viskositätsmessungen allein ist nicht zu entscheiden, ob bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten eine Orientierung der Makromoleküle oder eine reversible Strukturzerstörung oder beides stattfindet. Nach Messungen der Strömungsdoppelberechnung von Nitropektin (Böhm, 11; Snellmann und Säverborn, 80) tritt eine Orientierung in der Strömungsrichtung ein. Wahrscheinlich spielen aber Assoziationen auch eine große Rolle. Die *starke Zunahme von Z bei steigender Nitropektinkonzentration* spricht auch dafür. Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei der Nitrozellulose. Durch die polaren Nitrogruppen dürfte die Assoziation begünstigt sein.

Zahlreiche Viskositätsmessungen an Nitropektin wurden vor allem von Schneider, Bock und Mitarbeitern vorgenommen. Nach ihnen verhält sich Nitropektin wie ein homöopolares Molekülkolloid. Die Solvation sollte wegen des apolaren Lösungsmittels Aceton gering sein. Die Viskosität soll sich daher zur Molekulargewichtsbestimmung bei Messungen stark verdünnter Lösungen gut eignen. Auch hier soll das Staudingersche Viskositätsgesetz Geltung besitzen. Für die K_m-Konstante wurde $6 \cdot 10^{-4}$ errechnet, gegenüber $9 \cdot 10^{-4}$ bei den stärker gestreckten Nitrozellulosemolekülen und nur $1 \cdot 10^{-4}$ bei den verzweigten Nitrostärkemolekülen (Bock, 7). *Die Konstanz von Z, die wir in keinem Fall feststellen konnten, ist auch durch die Angaben der Literatur nicht genügend bewiesen.* Man findet in der Literatur eine *Konstanz von Z nur bei relativ stark abgebauten Nitropektinen,* z. B. nach Henglein und Schneider (35) für $Z = 0{,}230$ bis $0{,}223$ und nach Bock und Einsele (9) für Flachspektine mit Z von etwa 0,1.

Für die Viskosität des Nitropektins spielen die *Nitrierbedingungen* eine sehr große Rolle (Bock, Simmerl und Josten, 10). So nimmt z. B. nach Wannow (192) Z für Nitrozellulose in Aceton bei

gleichbleibender Kettenlänge mit dem Veresterungsgrad sehr stark zu. Mit erhöhtem Gehalt an Nitrogruppen steigt die Solvatation. — Es ist auch nicht bekannt, in welchem Maße der Methoxylgehalt des Nitropektins Z beeinflußt.

Nach Schneider und Bock (77) verläuft Z der Geléefestigkeit parallel. Sie geben eine Skala mit folgenden zwei Grenzen an : Z = 1,1 für zähfeste Gele und Z = 0,2 und weniger für Pektine, die keine Gelbildung mehr zeigen.

Seit einigen Jahren wird die Charakterisierung des Pektins durch die Viskosität der Nitropektinlösungen in Aceton auch in der Industrie viel verwendet. Auch in der Literatur finden sich einige Angaben, z. B. von Gaponenkow (29).

Interessant sind die Diffusions- und Sedimentationsbestimmungen von Säverborn (75). Berechnet man aus seinen Viskositätsmessungen Z, so sieht man, daß er teils mit sehr hochmolekularem Pektin gearbeitet hat. Die Ergebnisse Säverborns decken sich weitgehend mit unseren Resultaten. Auch bei ihm ist Z konzentrationsabhängig, ebenso wie die Sedimentationskonstante. Säverborn hat an den gleichen Pektinen auch die Viskosität in 0,2 n NaCl bestimmt. Wir haben auch aus diesen Angaben Z berechnet. Die Veränderung von Z bei wechselnder Konzentration des Pektins ist hier eher geringer und vor allem gesetzmäßiger als bei den Nitropektinen. *Besonders bemerkenswert ist, daß Z für Pektin in 0,2 n NaCl-Lösung kleiner ist als für Nitropektin in Aceton.* Wahrscheinlich sind trotz starker Verdünnung dennoch beim Nitropektin Molekülassoziationen vorhanden, oder die Solvatation ist bedeutend. Tabelle 24 zeigt einige Berechnungen aus den Messungen Säverborns.

Lüdtke und Felser (54) gelang es, aus Flachs mit Ammonoxalat bedeutend höhermolekulares Pektin zu extrahieren als Bock und Einsele (9) durch direkte Nitrierung des Pflanzenmaterials. Zum größten Teil dürfte dies auf den verschiedenen Ausgangsmaterialien beruhen. Lüdtke und Felser ermittelten Z-Werte zwischen 0,5 und 1,37. Sie betonen, daß Z *für verschiedene Konzentrationen nicht konstant* ist.

Olsen, Stuewer, Fehlberg und Beach (70) meinen, daß zur Bewertung des Pektins für industrielle Zwecke die Überführung in das Nitropektin nicht nötig ist.

Die Bestimmung der Viskosität an Lösungen von Nitropektin in Aceton erscheint uns — trotz ihrer Originalität und ihrer Bedeutung für die Konstitutionsermittlung des Pektins — für die Bewertung von Pektinpräparaten (Ermittlung relativer Molekulargewichte) keine besonderen Vorteile zu bieten. Die Methode ist etwas umständlich. Man muß stets bei genau gleichem Gehalt an Nitrogruppen arbeiten. Z ist

Tabelle 24.

Viskosität von Pektinlösungen nach Messungen von Säverborn (Berechnung der Z-Werte aus seinen Angaben).

Pektin in 0,2 n NaCl		Nitropektin in Aceton 6 h nitriert		Nitropektin in Aceton 16 h nitriert	
c	Z	c	Z	c	Z
		Extrahiertes Apfelpektin.			
0,01363	1,21	0,00436	1,82	0,00295	2,34
0,00733	1,03	0,00216	1,59	0,00148	2,13
0,00366	0,901	0,00108	1,61	0,00076	1,92
0,00181	0,868	0,00056	0,68	0,00036	2,03
		Extrahiertes Zitronenpektin.			
0,01363	0,822	0,00660	1,73	0,00288	2,08
0,00682	0,748	0,00267	1,77	0,00144	1,71
0,00341	0,728	0,00136	1,55	0,00072	1,69
		0,00068	1,48	0,00036	1,76

relativ sehr hoch und variiert stark je nach Nitropektinkonzentration und Fließgeschwindigkeit. Bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln erhält man aus den Viskositätsbestimmungen wässeriger Pektinlösungen ebenso gut auswertbare Resultate.

3. Viskosität wäßriger Lösungen von Pektinstoffen (Allgemeines).

Allgemein werden die Viskositätsverhältnisse bei hochmolekularen Elektrolyten in wässeriger Lösung durch *Zusatz von niedermolekularen Elektrolyten im Überschuß* infolge weitgehender Ausschaltung des Einflusses des elektrischen Teilchenpotentials vereinfacht. Dadurch verhalten sich die heteropolaren Makromoleküle ähnlich den homöopolaren, und daher kann man dann die Viskosität eher für relative Molekulargewichtsbestimmungen auswerten. Zu diesem Zweck wurde nur ein Neutralsalz vom Typus 1—1, nämlich *NaCl,* verwendet. Der Einfluß verschiedener Salztypen auf die Viskosität ist eingehend untersucht (Bungenberg de Jong), und es ist nicht anzunehmen, daß sich Pektin in dieser Beziehung viel anders als die übrigen hydrophilen Kolloide verhält. Für das negativ geladene Pektinteilchen sind vor allem die Kationen des zugesetzten Elektrolyten von Einfluß, aber auch die Wirkung der Anionen ist nicht zu vernachlässigen. So koaguliert z. B. Na_2SO_4 Pektine niedrigen Äquivalentgewichtes viel stärker als NaCl. KCl wäre vielleicht dem NaCl deshalb vorzuziehen, weil es die Viskosität des Wassers kaum verändert und daher die Berechnung von Z vereinfacht ist.

Eine genaue Bestimmung der Viskosität ohne Elektrolytzusatz ist nur dann von Wert, wenn das Pektin gut gereinigt ist, möglichst durch Elektrodialyse. Da dies die Brauchbarkeit viskosimetrischer Messungen stark herabsetzt, empfiehlt es sich, meist von Anfang an bei Zusatz von Neutralsalzen zu arbeiten, um Störungen durch zufällige Verunreinigungen auszuschalten.

Bei den folgenden Versuchen wurde die *Pektinkonzentration,* die *Konzentration des niedermolekularen Elektrolyten,* das *Äquivalent-* und das *Molekulargewicht des Pektins* variiert. Teils wurde an Stelle von Pektin und Pektinsäure mit Na-Pektinat und Na-Pektat und Salzen anderer Kationen gearbeitet. Durch das Arbeiten mit Natriumsalzen werden Sekundäreffekte durch Umtausch von H-Ionen des Makromoleküls mit Na-Ionen des Kochsalzes und die dadurch verursachten pH-Änderungen vermieden.

Es sei noch betont, daß die Viskosität des Pektins noch nicht völlig vom elektro-chemischen Standpunkt aus behandelt werden kann. So spielt hier die *Vorgeschichte der Probe* eine ganz besondere Rolle. Oft liegen keine Systeme im Lösungsgleichgewicht vor. — Stets ist auch im Auge zu behalten, daß die *Pektinmolekel recht labil* sind. Beim Arbeiten mit Pektin können leicht *irreversible Molekülverkürzungen* stattfinden. Dadurch tritt Viskositätsverminderung ein. Bei Pektinlösungen, wie allgemein bei Lösungen hochmolekularer Verbindungen, kann man stets eine kontinuierliche Viskositätsabnahme in Funktion der Zeit beobachten. Um diesen Abbau, der z. B. durch Wärme und Pektinasen stark gefördert wird, weitgehend auszuschalten, wurden die Proben einer Versuchsreihe stets möglichst rasch hintereinander viskosimetrisch untersucht. Vorratslösungen wurden stets bei + 5° C und einem geringen Zusatz von Thymol aufbewahrt.

4. Viskosität wäßriger Pektinlösungen bei Zusatz verschiedener Mengen von NaCl.

Es wurde ein selbstextrahiertes, gut gereinigtes Pektin vom Äquivalentgewicht 500 verwendet. Die Herstellung geschah nach dem General-Foods-Patent von Olsen und Stuewer (Franz. Pat. 796 929).

Tabelle 25.

Viskosität wäßriger Pektinlösungen bei Zusatz verschiedener Mengen von NaCl.

Molarität NaCl	Z für 0,2332 g Pektin pro Liter	Z für 0,4240 g Pektin pro Liter	Molarität NaCl	Z für 0,2332 g Pektin pro Liter	Z für 0,4240 g Pektin pro Liter
0,00	3,80	3,29	0,20	1,20	1,27
0,02	1,40	1,61	0,30	1,13	1,21
0,05	1,11	1,41	0,50	1,11	1,18
0,10	1,20	1,30	1,00	1,08	1,12

Z sinkt mit steigender NaCl-Konzentration und nähert sich asymptotisch einem konstanten Wert. — Bei den verdünnteren Pektinlösungen ist Z ohne Zusatz von Neutralsalz wegen des höheren Dissoziationsgrades besonders groß. Durch Neutralsalzzusatz sinkt hier Z stärker als bei den konzentrierteren Pektinlösungen, und zwar auf einen etwas kleineren konstanten Wert; denn bei den höher konzentrierten Lösungen sind die intermolekularen Wechselwirkungen nach Ausschaltung des elektroviskosen Effektes bedeutend größer, und daher ist auch die Viskosität erhöht.

5. Viskosität verschieden konzentrierter, wäßriger Pektinlösungen ohne und mit Zusatz von NaCl.

Es wurde mit dem gleichen Präparat wie beim vorigen Versuch gearbeitet.

Tabelle 26.

Viskosität verschieden konzentrierter wäßriger Pektinlösungen mit und ohne Zusatz von Natriumchlorid.

g Pektin pro Liter	Z in destilliertem Wasser	Z in 0,2 n NaCl	g Pektin pro Liter	Z in destilliertem Wasser	Z in 0,2 n NaCl
0,0212	3,60	0,944	0,424	3,28	1,13
0,0530	4,08	0,982	0,638	3,02	1,19
0,106	3,82	1,02	0,848	2,99	1,28
0,159	3,78	1,03	1,06	2,86	1,31
0,212	3,62	1,07	1,59	2,88	1,51
0,318	3,40	1,09			

Bei allen Konzentrationen ist Z im destillierten Wasser bedeutend höher als in der 0,2 n NaCl-Lösung. Auch bei NaCl-Zusatz ist Z konzentrationsabhängig. Es nimmt jedoch mit steigender Pektinkonzentration zu, im Gegensatz zum Verhalten in destilliertem Wasser. In NaCl verhält sich das Pektin also sehr ähnlich wie homöopolare Makromoleküle in einem apolaren Lösungsmittel.

In reinem Wasser nimmt Z mit der Verdünnung infolge der höheren Teilchenladung stark zu. Bei geringen Pektinkonzentrationen ohne Neutralsalzzusatz hat der ionale Viskositätsfaktor, bei höheren Konzentrationen der makromolekulare Faktor maßgebenden Einfluß (Kern und Brenneisen, 138). Bei hohen Kolloidkonzentrationen schaltet sich der elektroviskose Effekt teils selbst aus. In den Lösungen, die Neutralsalz im Überschuß enthalten, ist ebenfalls der makromolekulare Faktor ausschlaggebend für die Viskosität.

6. Viskosität von Pektinen verschiedenen Äquivalentgewichtes bei Zusatz von NaCl.

Die Konzentration an Grundmolekülen Pektinsäure und so weit wie möglich auch die *Kettenlänge des Moleküls wurde in diesem Versuch konstant* gehalten.

In jedes der 66 Meßkölbchen wurden je 20 ccm Pektinlösung (Pektin I, Äquivalentgewicht 760) mit einem Gehalt von 0,61 Milliäquivalenten Grundmolekül pipettiert. Zur Erreichung verschiedener Äquivalentgewichte durch Verseifung wurden verschiedene Mengen Natronlauge zugesetzt und zwei Tage bei + 5° C zur Einstellung des Gleichgewichtes stehen gelassen. Durch elektrometrische Titration konnte festgestellt werden, daß die Verseifung der zugesetzten Laugenmenge entsprach. Die Kölbchen wurden nach dem Zufügen von NaOH und NaCl mit destilliertem Wasser genau auf 100 ccm aufgefüllt. In einem Nebenversuch wurde geprüft, ob Methylalkohol in den bei der Verseifung freiwerdenden Mengen die Viskosität beeinflußt. Dies war innerhalb der Fehlergrenze nicht der Fall. Erst bedeutend höhere Methylalkoholmengen (> 0,5 %) erhöhen die Viskosität etwas.

Die Messungen und Berechnungen sind in Tabelle 27 und Figuren 5—7 zusammengestellt.

Zunächst nimmt Z mit steigender NaCl-Konzentration ab. Man findet auch hier die nach Ostwald und Stuart (158) typische S-förmige Kurve für hydrophile Kolloide. — Bei den Pektinaten mit niedrigem Äquivalentgewicht ist bei den höchsten NaCl-Konzentrationen ein geringer Viskositätsanstieg zu verzeichnen. Beim völlig verseiften Na-Pektat tritt sogar Koagulation ein. *Je geringer der Methoxylgehalt des Pektins ist, desto elektrolytempfindlicher ist es.*

Interessant ist der Vergleich zwischen H-Pektin (A) und Na-Pektinat (B), beide mit gleichem Äquivalentgewicht 760. Das H-Pektin hat, da es weniger dissoziiert ist, von Anfang an eine geringere Viskosität, und der Viskositätsabfall durch Neutralsalzzusatz ist daher hier viel weniger stark als beim stärker dissoziierten Na-Pektinat. Bei höheren NaCl-Zusätzen unterscheiden sich die Viskositäten von Pektin und Pektinat kaum trotz der deutlich verschiedenen Reaktionen : pH = 3,2 für Pektin und 5,6 für Pektinat (s. Figur 5). Ein ähnliches Verhalten fanden Pauli und Sternbach (166) bei H-Agar und Na-Agarat.

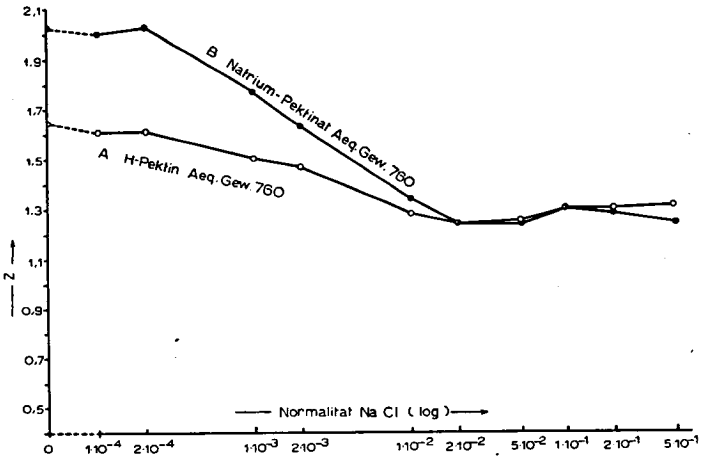
Die prozentuale Abnahme der Viskosität durch Neutralsalz zeigt, daß die Erniedrigung der Viskosität bei den Pektinaten kleineren Äquivalentgewichtes etwas größer ist als bei denen höheren Äquivalentgewichtes. Dies entspricht dem steigenden Gehalt an ionogenen Gruppen mit fallendem Äquivalentgewicht. Man sollte zunächst bedeutend stärkere prozentuale Viskositätsabnahmen durch Neutralsalz bei fallendem Äquivalentgewicht erwarten. Bei den hochmolekularen Elektrolyten steigt jedoch, wie früher gezeigt wurde, wegen der starken interionischen Kräfte die Gegenionenaktivität bedeutend weniger als die Konzentration an ionogenen Gruppen. Außerdem dürfte Neutralsalz selbst die Viskosität des völlig veresterten Pektins, das ja keine dissoziieren-

Tabelle 27.

Viskosität wäßriger Lösungen von Pektinen verschiedenen Äquivalentgewichtes bei Zusatz verschiedener NaCl-Mengen.

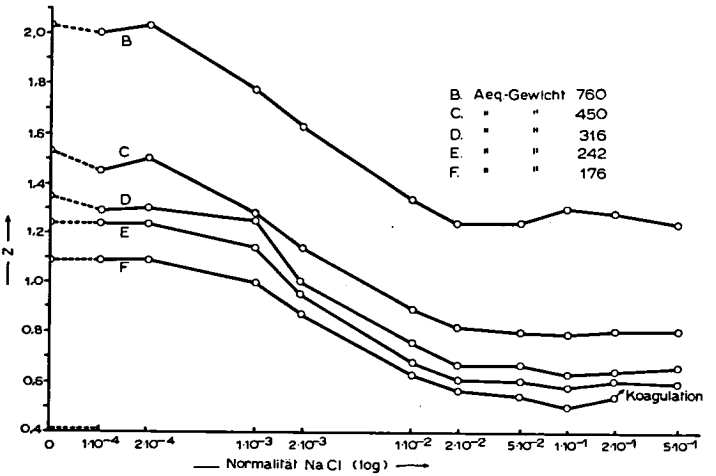
Normalität NaCl	Z	Spezifische Viskosität in relativem Maß Ohne NaCl = 100 gesetzt	pH
	A. Pektin Äq. 760		
0	1,64	100	3,54
$1 \cdot 10^{-4}$	1,61	98	3,37
$2 \cdot 10^{-4}$	1,61	98	3,36
$1 \cdot 10^{-3}$	1,50	92	3,42
$2 \cdot 10^{-3}$	1,47	90	3,49
$1 \cdot 10^{-2}$	1,28	78	3,29
$2 \cdot 10^{-2}$	1,24	76	3,24
$5 \cdot 10^{-2}$	1,25	76	3,23
$1 \cdot 10^{-1}$	1,30	79	3,21
$2 \cdot 10^{-1}$	1,30	80	3,17
$5 \cdot 10^{-1}$	1,31	80	3,16
	B. Na-Pektinat Äq. 760		
0	2,03	100	5,88
$1 \cdot 10^{-4}$	2,00	99	5,81
$2 \cdot 10^{-4}$	2,03	100	5,89
$1 \cdot 10^{-3}$	1,77	87	6,12
$2 \cdot 10^{-3}$	1,63	80	6,28
$1 \cdot 10^{-2}$	1,34	66	5,60
$2 \cdot 10^{-2}$	1,24	61	5,55
$5 \cdot 10^{-2}$	1,24	61	5,63
$1 \cdot 10^{-1}$	1,30	64	5,56
$2 \cdot 10^{-1}$	1,28	63	5,56
$5 \cdot 10^{-1}$	1,24	61	5,56
	C. Na-Pektinat Äq. 450		
0	1,53	100	6,14
$1 \cdot 10^{-4}$	1,45	95	6,14
$2 \cdot 10^{-4}$	1,50	98	6,14
$1 \cdot 10^{-3}$	1,28	84	6,26
$2 \cdot 10^{-3}$	1,14	75	6,40
$1 \cdot 10^{-2}$	0,893	58	6,12
$2 \cdot 10^{-2}$	0,821	54	6,02
$5 \cdot 10^{-2}$	0,805	53	6,05
$1 \cdot 10^{-1}$	0,788	52	6,08
$2 \cdot 10^{-1}$	0,805	53	6,05
$5 \cdot 10^{-1}$	0,805	53	5,96

Normalität NaCl	Z	Spezifische Viskosität in relativem Maß Ohne NaCl = 100 gesetzt	pH
	D. Na-Pektinat Äq. 316		
0	1,35	100	6,28
$1 \cdot 10^{-4}$	1,29	96	6,26
$2 \cdot 10^{-4}$	1,30	96	6,26
$1 \cdot 10^{-3}$	1,25	92	6,41
$2 \cdot 10^{-3}$	1,00	75	6,47
$1 \cdot 10^{-2}$	0,758	56	6,10
$2 \cdot 10^{-2}$	0,670	50	5,96
$5 \cdot 10^{-2}$	0,670	50	6,22
$1 \cdot 10^{-1}$	0,633	47	6,10
$2 \cdot 10^{-1}$	0,640	47	6,10
$5 \cdot 10^{-1}$	0,660	49	6,10
	E. Na-Pektinat Äq. 242		
0	1,24	100	6,38
$1 \cdot 10^{-4}$	1,24	100	6,33
$2 \cdot 10^{-4}$	1,24	100	6,33
$1 \cdot 10^{-3}$	1,14	92	6,41
$2 \cdot 10^{-3}$	0,947	76	6,64
$1 \cdot 10^{-2}$	0,682	55	6,17
$2 \cdot 10^{-2}$	0,612	49	6,12
$5 \cdot 10^{-2}$	0,608	49	6,15
$1 \cdot 10^{-1}$	0,580	47	6,11
$2 \cdot 10^{-1}$	0,608	49	6,11
$5 \cdot 10^{-1}$	0,593	48	6,11
	F. Na-Pektat Äq. 176		
0	1,09	100	6,76
$1 \cdot 10^{-4}$	1,09	100	6,76
$2 \cdot 10^{-4}$	1,09	100	6,83
$1 \cdot 10^{-3}$	1,00	92	6,92
$2 \cdot 10^{-3}$	0,868	80	7,58
$1 \cdot 10^{-2}$	0,626	57	6,67
$2 \cdot 10^{-2}$	0,570	52	6,85
$5 \cdot 10^{-2}$	0,544	50	7,02
$1 \cdot 10^{-1}$	0,502	46	7,09
$2 \cdot 10^{-1}$	0,541	50	7,11
$5 \cdot 10^{-1}$	aus-geflockt	—	7,02



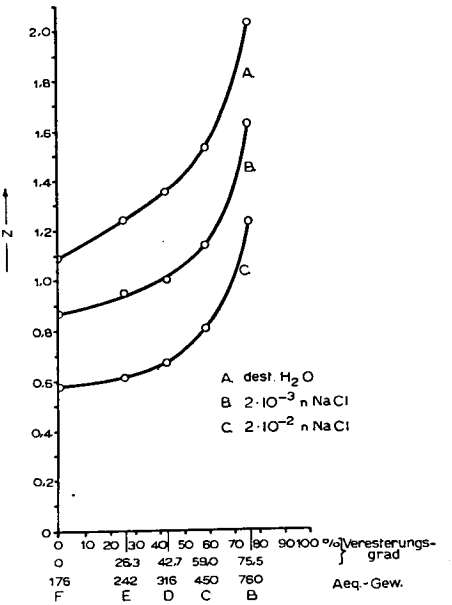
Figur 5.

Einfluß von NaCl auf die Viskosität wäßriger Lösungen eines Pektines (Äq. 760) und des dazugehörigen Na-Pektinates.



Figur 6.

Einfluß von NaCl auf die Viskosität wäßriger Lösungen von Na-Pektinaten (bzw. Na-Pektat) verschiedenen Äquivalentgewichtes.



Figur 7.

Einfluß des Äquivalentgewichtes von Na-Pektinaten (bzw. Na-Pektat) auf die Viskosität der wäßrigen Lösungen.

den Gruppen im sauren und neutralen Reaktionsbereich besitzt, beeinflussen. So wird z. B. auch der Lösungszustand von Methylzellulose (Methyläther, nicht Ester wie Pektin) durch niedermolekulare Elektrolyte nach Heymann (126) verändert.

Es erscheint vor allem wichtig, daß in den meisten Fällen die *Viskosität des Pektinates mit steigendem Äquivalentgewicht* cet. par. *stark ansteigt.* Eventuelle geringe Kettensprengungen bei der vorsichtig ausgeführten homogenen Verseifung sind dafür nicht verantwortlich zu machen. Man muß annehmen, daß die Methoxylgruppen des Pektins, die die Löslichkeit stark begünstigen, ein bedeutend höheres Viskositätsinkrement besitzen als selbst die relativ weitgehend dissoziierten -COONa-Gruppen.

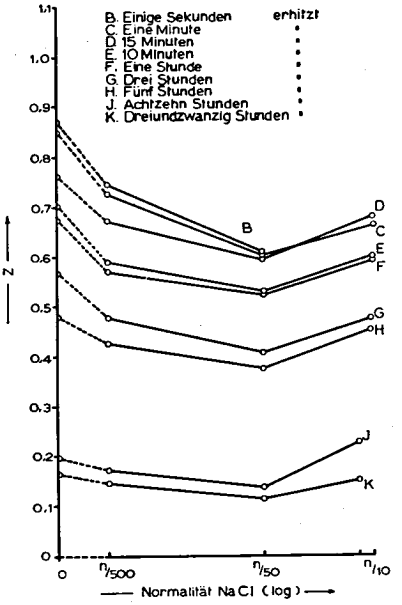
7. Viskosität von Natriumpektaten verschiedener Kettenlänge bei Zusatz von NaCl.

Das Molekulargewicht des Pektats wurde durch verschieden langes Kochen der wäßrigen Lösung bei ca. 100° C am Rückflußkühler variiert. Für diesen Versuch wurde völlig verseiftes Pektat gewählt, da sonst beim Kochen neben der Kettenverkürzung noch eine Verseifung

Tabelle 28.

Viskosität wäßriger Lösungen von Natriumpektaten verschiedener Kettenlänge bei Zusatz verschiedener NaCl-Mengen.

	Kochdauer der Pektatlösung Minuten	Normalität NaCl	z	Spezifische Viskosität in relativem Maß Viskosität ohne NaCl-Zusatz = 100 gesetzt
A	0	0	1,08	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,917	85
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,640	59
		$1 \cdot 10^{-1}$	0,623	58
B	ca. 0,1	0	0,868	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,745	86
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,609	70
C	1	0	0,852	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,674	79
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,607	71
		$1 \cdot 10^{-1}$	0,662	78
D	5	0	0,761	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,670	88
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,593	78
		$1 \cdot 10^{-1}$	0,678	89
E	10	0	0,700	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,588	84
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,528	76
		$1 \cdot 10^{-1}$	0,597	86
F	60	0	0,673	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,568	84
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,523	78
		$1 \cdot 10^{-1}$	0,591	88
G	180	0	0,565	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,476	84
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,405	72
		$1 \cdot 10^{-1}$	0,473	84
H	300	0	0,477	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,425	89
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,374	78
		$1 \cdot 10^{-1}$	0,451	95
I	1080	0	0,196	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,170	87
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,136	69
		$1 \cdot 10^{-1}$	0,224	114
K	1980	0	0,162	100
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,144	89
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,112	69
		$1 \cdot 10^{-1}$	0,148	92



Figur 8.
Einfluß von NaCl auf die Viskosität wäßriger Lösungen von Na-Pektaten verschiedener Kettenlänge.

hätte stattfinden können und dann der Einfluß des Polymerisationsgrades schwerer erkennbar wäre. Das Na-Pektat hat jedoch wegen seiner großen Elektrolytempfindlichkeit anderseits meßtechnisch auch Nachteile gegenüber dem hochmethoxylierten Pektinat.

Jede Probe enthielt 1,08 Milliäq. Na-Pektat in 100 ccm Lösung. Variiert wurde außer der Kochdauer am Rückflußkühler die Menge des zugesetzten NaCl. Die Viskositätsbestimmungen wurden zwei Tage nach Herstellung der Lösungen vorgenommen.

Folgende Ergebnisse sind bemerkenswert :

Je länger die Lösung gekocht wurde, desto geringer ist Z. Die Messungen genügen nicht, um die Kinetik des Kettenabbaues, der trotz der neutralen Reaktion der Lösung beträchtlich ist, abzuklären.

Z als Funktion der NaCl-Konzentration ergibt für alle aufgekochten Pektate Minimumkurven. *Bei allen Proben ist die prozentuale Veränderung der Viskosität durch Neutralsalz annähernd gleich.* Die *Viskositätsbeeinflussung* der Pektatlösung durch Kochsalz ist also *weitgehend vom Polymerisationsgrad unabhängig.* Dieses Verhalten ist ähnlich wie bei der Polyacrylsäure (K e r n, 135), bei der die Abhängigkeit der Viskosität von der Polyacrylsäurekonzentration auch für die verschiedenen Polymerisate die gleiche ist.

Die Viskositätssteigerung durch höhere NaCl-Zusätze ist ein Assoziations- bzw. Koagulationseffekt.

Da die Beeinflussung der Viskosität durch NaCl bei den stark abgebauten Pektaten nicht grundverschieden von denen bei den hochpolymeren ist, dürften diese Erscheinungen nicht allein, wie Pauli (160—167) annimmt, durch die Molekülform zu erklären sein. Danach sollte das Makromolekül um so gestreckter sein, je stärker es aufgeladen ist.

Bemerkenswert ist weiter die stetige Abnahme von Z bei der unaufgekochten Pektatlösung, während die aufgekochten Lösungen bei höheren NaCl-Konzentrationen einen deutlichen Viskositätsanstieg zeigen. Dieser Anstieg dürfte, wie bereits betont, durch Assoziation und Koagulation verursacht sein. Die Strukturbildung scheint demnach bei der unaufgekochten Lösung, die am Anfang schlechter dispergiert sein dürfte, gehemmt oder verlangsamt zu sein.

8. Viskosität von Natriumpektat-Lösungen in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur.

Für alle Messungen wurde das nicht gekochte Pektat verwendet, stets 0,18 g oder 0,91 Milliäquivalente pro 100 ccm.

a) Messungen in n/20 NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 29.

Viskosität von Natriumpektat in n/20 NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur bei der Viskositätsmessung °C	Z
20,0	0,625
30,0	0,635
40,0	0,622
50,0	0,578

Z ist in diesem Falle, wie allgemein bei Molekülkolloiden, nur wenig von der Temperatur abhängig. Beim Erwärmen bis 50° C treten auch keine irreversiblen Veränderungen ein.

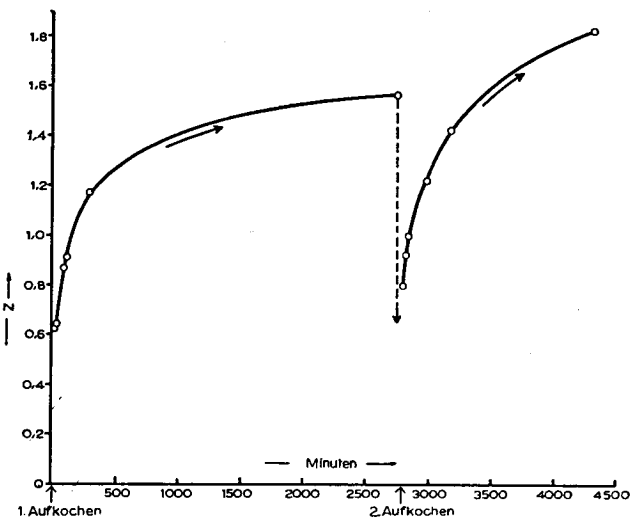
b) Messungen in n/10 NaCl-Lösung bei 20° C (s. Fig. 9).

Der starke Viskositätsanstieg nach der Erwärmung kann wohl als eine Strukturbildung der anfangs gut dispergierten «Lösung» betrachtet werden. Bei der nicht erhitzten, von Anfang an etwas assoziierten Lösung ist die Ausbildung einer feinen Netzstruktur durch das ganze System erschwert. Es handelt sich hier bei mittleren NaCl-Zusätzen um eine mehr oder weniger *thermoreversible Sol-Gel-Transformation* ähn-

Tabelle 30.

Zeitliche Veränderung der Viskosität nach dem Aufkochen bei einer Lösung von Natriumpektat in n/10 NaCl.

Vorgeschichte der Probe	Z
Ohne Aufkochen	
Während vieler Stunden konstant	0,623
Kurz aufgekocht:	
5 Minuten danach	0,629
11 » »	0,635
66 » »	0,868
96 » »	0,915
109 » »	0,915
270 » »	1,17
2760 » »	1,56
Nochmals aufgekocht:	
15 Minuten danach	0,795
45 » »	0,920
70 » »	1,00
225 » »	1,22
405 » »	1,42
1560 » »	1,83



Figur 9.

Zeitliche Änderung der Viskosität nach dem Aufkochen bei einer Lösung von Na-Pektat in n/10 NaCl.

lich wie bei Pektin-Zucker-, Agar-Agar- und Gelatine-Gallerten. Diese Erscheinung sollte nur auftreten, wenn eine kritische Pektatkonzentration überschritten ist (Gellösung nach Staudinger).

Bei geringen NaCl-Konzentrationen tritt diese zeitliche Veränderung der Viskosität wenig deutlich ein, weil die Teilchenpotentiale für eine Strukturbildung nicht genügend erniedrigt sind. Bei sehr hohen Neutralsalzzusätzen kommt es zu einer irreversiblen Flockung.

c) Messungen in verschieden konzentrierten NaCl-Lösungen bei 20° C.

Tabelle 31.

Zeitliche Veränderung der Viskosität bei verschiedenen wäßrigen Natriumpektat-Lösungen.

Normalität von NaCl	Z gemessen verschieden lange Zeiten nach der Herstellung		
	10 Minuten	1 Tag	7 Tage
Lösungen anfangs nicht aufgekocht.			
dest. H_2O	0,759	0,799	0,805
n/20	0,511	0,656	0,764
n/10	0,676	0,735	0,713
Lösungen anfangs kurz aufgekocht.			
dest. H_2O	0,738	0,748	0,823
n/20	0,485	0,664	0,796
n/10	0,715	1,14	1,09

Die Viskosität steigt in allen Reihen mit der Zeit, und zwar stärker bei NaCl-Zusatz und nach Aufkochen der Lösung.

Mit steigender NaCl-Konzentration nimmt anfangs die Viskosität wohl durch Ausschaltung des elektroviskosen Effektes ab. Es handelt sich dabei um eine rasch erfolgende Ionenreaktion. Bei höheren NaCl-Konzentrationen überwiegt die viskositätserhöhende Strukturbildung, die als eine Zeitreaktion angesehen werden kann.

Allgemein spielt bei kolloiden Lösungen der Zeitfaktor eine bedeutende Rolle. Oft dauert es ziemlich lange, bis sich ein Lösungsgleichgewicht einstellt (reversible Assoziation der Partikel).

Ettisch und Schulz (111; 178) beschreiben komplizierte Viskositätserscheinungen an Caseinsolen bei Elektrolytzusatz. Sie fanden eine momentan eintretende Viskositätsabnahme durch die Potentialverminderung und eine zeitlich erfolgende, teils sprunghafte Viskositätsverminderung.

9. Viskosität von Pektinen und Natriumpektinaten verschiedenen Äquivalentgewichtes.

Tabelle 32.

Viskosität wäßriger Lösungen von Pektinen verschiedenen Äquivalentgewichtes (816—200).
Pektin I wurde in wäßriger Lösung dosiert mit Natronlauge verseift. Die relative Viskosität wurde in einem Ostwald-Viskosimeter bei 20,0° C bestimmt.
0,40 % Pektinlösung.

Äquivalent-gewicht	Relative Viskosität der Pektin-Lösung (0,40 %) in n/40 NaCl	pH
816	4,70	2,76
560	3,10	2,72
495	2,62	2,68
460	2,52	2,65
405	2,74	2,63
290	2,78	2,55
200	4,42	2,50

Tabelle 33.

Viskosität wäßriger Lösungen von Natriumpektinaten und Pektinen verschiedenen Äquivalentgewichtes (580—205).
Pektin II wurde in wäßriger Lösung mit Natronlauge dosiert verseift. Die relative Viskosität wurde in einem Ostwald-Viskosimeter bei 20,0° C bestimmt.

Äquivalent-gewicht	Relative Viskosität	
	Na-Pektinat (0,67 % Pektin)	Pektin in n/40 NaCl (0,40 % Pektin)
580	4,56	2,96
510	4,42	2,86
485	4,12	3,12
460	3,90	3,40
425	3,86	3,40
385	3,46	3,72
300	3,00	3,60
205	2,54	5,40

Die Viskosität sinkt, wie in früheren Versuchen, *deutlich mit fallendem Äquivalentgewicht des Na-Pektinates. Sie durchläuft bei Pektinen in Elektrolytlösung dagegen mit fallendem Äquivalentgewicht ein Minimum* bei ca. 490. Bei hohem Äquivalentgewicht ist die Viskosität wegen der starken Affinität der Methoxylgruppen zu Wasser und eventuell zu Hydroxylgruppen benachbarter Pektinketten groß.

Die hohe Viskosität der *Pektine mit niedrigem Äquivalentgewicht* ist durch die *geringere Wasserlöslichkeit* und die *leichte Ausfällbarkeit* (bereits durch Salze vom Typus 1—1) bedingt. Hier mißt man also *keine echte Viskosität* mehr, sondern eine schlecht definierte, mechanische Eigenschaft eines heterogenen Systems.

In den folgenden Tabellen 34 und 35 sind Messungen an Verseifungsprodukten von Pektin II (in wässeriger Lösung mit Natronlauge, teils mit Basenüberschuß) zusammengestellt. Pro Versuch wurden 0,1576 g Pektin oder 0,850 Milliäquivalente Grundmolekül in 100 ccm Lösung verwendet. Bestimmung erfolgte bei 20,00° C im Höppler-Viskosimeter.

Tabelle 34.

Viskosität wäßriger Lösungen von Natriumpektinaten und Natriumpektaten.

Nr. Präparat	Äquivalentgewicht	Milliäquivalent freie NaOH/100 ccm	pH	Z
1 Pektin	595	0	3,21	1,01
2 Na-Pektinat	565	0	4,82	1,49
3 Na-Pektinat	432	0	4,84	1,24
4 Na-Pektinat	350	0	5,25	1,20
5 Na-Pektinat	275	0	5,41	1,13
6 Na-Pektinat	222	0	5,58	1,08
7 Na-Pektinat	185	0	7,00	0,952
8 Na-Pektat	176	0,35	10,8	0,693
9 Na-Pektat	176	0,75	11,2	0,612
10 Na-Pektat	176	1,55	11,6	0,540
11 Na-Pektat	176	3,15	12,2	0,493

Tabelle 35.

Viskosität wäßriger Lösungen von Pektinen und Pektinsäuren.
Messungen an gleichen Präparaten und bei gleicher Konzentration wie die Messungen von Tab. 34. Messungen nach Zusatz von HCl in einer der vorher zugesetzten Natronlauge äquivalenten Menge, außerdem Zusatz von NaCl, so daß alle Lösungen in bezug auf NaCl n/25 sind.

Nr.	Z des Pektins bzw. der Pektinsäure in n/25 NaCl	pH	Nr.	Z des Pektins bzw. der Pektinsäure in n/25 NaCl	pH
1	0,895	3,15	7	0,930	—
2	0,823	3,02	8	0,940	—
3	0,918	2,96	9	0,906	—
4	0,906	2,90	10	0,906	—
5	0,906	2,84	11	0,952	2,64
6	0,858	2,76			

Aus Tabelle 34 ist ersichtlich, daß *durch die Neutralisation der freien Karboxyle mit Lauge die Viskosität steigt. Durch Verseifung nimmt wiederum die Viskosität des Na-Pektinates kontinuierlich ab, und auch noch bei wachsendem NaOH-Überschuß.* Obwohl bereits alles Pektin zu Pektat verseift ist, wird die Viskosität weiter erniedrigt. Diese Tatsache ist wohl auf die Verminderung des negativen Teilchenpotentials des Na-Pektates durch Elektrolytzusatz in der Außenlösung zurückzuführen.

Bei den Messungen von Tabelle 35 scheinen sich die zwei entgegengesetzt wirkenden Faktoren bei abnehmendem Äquivalentgewicht aufzuheben: einerseits Viskositätsverminderung durch Verringerung des Gehaltes an Methoxylgruppen, und anderseits Viskositätsvermehrung durch Aggregation. Hier wurde mit geringeren Pektinkonzentrationen gearbeitet als in Tabellen 32 und 33, und daher ist die Neigung zur Aggregation schwächer. Bei diesen verdünnten Lösungen scheint also die Viskosität weitgehend unabhängig vom Äquivalentgewicht zu sein. Der Überschuß von NaOH bei der Verseifung hatte keine Molekülverkürzung zur Folge.

Aus verschiedenen Angaben der Literatur läßt sich eine Viskositätsverminderung bei der Verseifung von Pektin erkennen. Eine Viskositätsverminderung mit steigendem Äquivalentgewicht wird von Lüdtke und Felser (54) bei künstlich veresterten Produkten erwähnt. Ob bei ihm auch die Viskositätszunahme durch die verschiedene Elektrolytempfindlichkeit oder durch den Unterschied der Präparate im Molekulargewicht bedingt ist, läßt sich schwer entscheiden. Eine Veresterung mit Methylalkohol führt leicht zu Molekülverkürzung.

Die verschiedenen Versuche über die Viskosität von *Pektin in wässeriger Lösung mit Kochsalz* zeigen, daß die Messungen für *relative Bestimmungen des Molekulargewichts* nur bei genauer Kenntnis der eventuell auftretenden Komplikationen verwertbar sind. *Wegen des großen Einflusses des Äquivalentgewichtes auf die Viskosität dürfte meist die Messung nach völliger Verseifung des Pektins zu empfehlen sein. Die Messung der Viskosität kann also an Na-Pektaten mit Elektrolytzusatz, eventuell zur Vermeidung von Gelierungen bei Temperaturen über 20° C und bei möglichst geringer Pektatkonzentration erfolgen.* Die Verseifung des Pektins zum Pektat muß bei möglichst tiefer Temperatur vorgenommen werden, da sonst gleichzeitig starke Molekülverkürzung auftritt:

z. B. *Verseifung von Pektin II (Äquivalentgewicht 585) mit Natronlauge bei 25 und 50° C.*

Messungen mit Ostwald-Viskosimeter bei 25° C. Stets 0,56 g Pektin pro 100 ccm Lösung.

Tabelle 36.
Relative Viskosität von Natriumpektinaten in Abhängigkeit von der Verseifungstemperatur.

Verseift bis zum Äquivalentgewicht	Verseifungstemperatur	
	25° C	50° C
500	3,50	2,53
450	2,85	2,29

Es sei noch erwähnt, daß man *die Verseifung in homogener Lösung viskosimetrisch sehr gut verfolgen* kann. So konnten wir bei der langsam erfolgenden Verseifung des Pektins durch Ammoniak bei 20,00° C eine kontinuierliche Viskositätsabnahme während 120 Stunden feststellen.

10. Viskosität von zwei Natriumpektaten in wäßriger Lösung.

Die beiden Präparate wurden durch völlige Verseifung von Pektin III (Äq. 400) bei Überschuß von Natronlauge im heterogenen System (60 % Alkohol) gewonnen.

Präparat A wurde bei 18° C verseift.

Präparat B erwärmte sich sehr stark bei der Zugabe von Natronlauge (auf ca. 60° C), da die Verseifung, die ja exotherm verläuft, in einem sehr konzentrierten System bei Laugenüberschuß rasch vor sich geht. Es fand hier eine bedeutende Molekülverkürzung statt. Diese Pektinsäure war daher auch wasserlöslich im Gegensatz zu der wasserunlöslichen Pektinsäure aus Na-Pektat A.

a) Messungen bei Zusatz verschiedener Elektrolyte.

Tabelle 37.
Viskosität von Natriumpektat-Lösungen bei Zusatz verschiedener Elektrolyte.
Pro Versuch und 100 ccm:
bei A 0,0990 g Na-Pektat = 0,503 Milliäq. Pektat
bei B 0,270 g Na-Pektat = 1,05 Milliäq. Pektat

Nr.	Elektrolytzusatz	Präparat A	Elektrolytzusatz	Präparat B
	Milliäquivalent pro 100 ccm	Z	Milliäquivalent pro 100 ccm	Z
1	0	1,42	0	0,365
2	0,1 H_2SO_4	0,976	0,2 H_2SO_4	0,299
3	0,2	0,761	0,4	0,246
4	0,3	0,756	0,6	0,220
5	0,4	0,779	0,8	0,194
6	0,5	0,974	1,0	0,182
7	0,75	1,22	1,5	0,203

Nr.	Elektrolytzusatz	Präparat A	Elektrolytzusatz	Präparat B
	Milliäquivalent pro 100 ccm	Z	Milliäquivalent pro 100 ccm	Z
8	1,0 H_2SO_4	1,38	2,0 H_2SO_4	0,300
9	5,0	geliert	5,0	geflockt
10	0,25 NaOH	0,920	0,5 NaOH	0,277
11	0,5	0,885	1,0	0,275
12	1,0	0,982	2,0	0,291
13	5,0	0,897	5,0	0,296
14	0,1 Na_2SO_4	0,924	0,2 Na_2SO_4	0,305
15	0,3	0,750	0,6	0,270
16	0,5	0,662	1,0	0,234
17	1,0	0,593	2,0	0,298
18	5,0	0,700	5,0	0,352

Pektat B ist bedeutend weniger viskos als Pektat A. *Säure, Base und Salz vermindern die Viskosität durch Potentialverminderung der Makromoleküle, wenn sie in geringen Mengen zugesetzt werden.* Man erhält also ein deutliches *Viskositätsmaximum* am Äquivalentpunkt. *Bei höheren Elektrolytzusätzen tritt zunächst ein Viskositätsanstieg ein und dann Ausflockung oder Gelierung.* Die Viskosität steigt besonders durch höhere Säuregaben an. Bei dem hochpolymeren Pektat A ist eine völlige Ausschaltung des elektroviskosen Effektes wegen der hohen Elektrolytempfindlichkeit schwierig.

b) Messungen bei Zusatz von Dinatriumphosphat.

Tabelle 38.
Viskosität von Natriumpektat in m/10 Dinatriumphosphat-Lösung.
Gleiche Präparate wie in Tabelle 37.

Milliäquivalent Na-Pektat pro 100 ccm	Z	Milliäquivalent Na-Pektat pro 100 ccm	Z
Präparat A		*Präparat B*	
0,1006	0,960	0,0990	0,441
0,201	0,688	0,178	0,560
0,402	0,653	0,356	0,307
0,804	0,573	0,712	0,275
1,006	0,748	1,210	0,207
1,608	0,897	1,424	0,217

m/10 Dinatriumphosphat genügt nicht zur Ausschaltung des elektroviskosen Effektes. Der Anstieg von Z mit der Verdünnung ist typisch für heteropolare Verbindungen. Auch hier ist die Viskosität von Präparat A größer als die von B.

c) Messungen bei Zusatz verschiedener Pufferlösungen.

Für pH zwischen 2 und 8 wurden Pufferlösungen nach McIlvaine (Dinatriumphosphat und Zitronensäure), für pH über 9 Pufferlösungen nach Kolthoff und Vleeschhouwer (Dinatriumphosphat und Natronlauge) verwendet. Die Pufferlösungen hatten alle etwa gleiche Molkonzentration von m/10 (Clark, 107).

Präparat A: 0,0917 g bzw. 0,462 Milliäq. Na-Pektat pro 100 ccm
Präparat B: 0,0880 g bzw. 0,445 Milliäq. Na-Pektat pro 100 ccm

Tabelle 39.

Viskosität von Natriumpektat in Pufferlösungen.

pH	Präparat A	Präparat B	Z_B/Z_A
	Z_A	Z_B	
ca. 6,0 (in dest. H_2O)	1,22	0,492	2,48
2,30	1,42 (angeliert)	—	—
3,25	1,19 (angeliert)	0,216	—
4,30	0,484	—	—
5,30	0,512	0,214	2,40
6,45	0,495	—	—
7,50	0,533	0,221	2,42
7,65	0,545	0,263	2,07
8,05	0,545	0,245	2,23
9,75	0,545	—	—
10,70	0,512	—	—
12,50	0,467	—	—

Nur in den stark sauren Pufferlösungen wird die an und für sich wasserunlösliche Pektinsäure A instabil und bedingt daher einen deutlichen Viskositätsanstieg. *Schon durch partielle Neutralisation mit Alkali werden die sonst wasserunlöslichen Pektinsäuren in einen wasserlöslichen Zustand übergeführt. — Allgemein ist die Viskosität in den Pufferlösungen nur halb so groß wie im destillierten Wasser. Der Einfluß des pH ist in weiten Grenzen von sehr geringer Bedeutung.* Bei der Viskositätserniedrigung durch den Puffer kommt es vor allem auf dessen Konzentration an oder, genauer gesagt, auf dessen Ionenaktivität. Bei Verwendung konzentrierterer Pufferlösungen fällt das Pektat aus.

11. Viskosität gepufferter Pektinlösungen.

Malsch (56) hat als erster die Viskosität von Pektinen in Pufferlösung ermittelt. Die Ausschaltung des ionalen Viskositätsfaktors ist hier bedeutend leichter erreichbar als bei den völlig verseiften Pektaten.

Tabelle 40.

Viskosität von vier Pektinen verschiedenen Äquivalentgewichtes in McIlvaine-Pufferlösung von pH = 5,60.

Milliäquivalent Pektinsäure pro 100 ccm	Z	Milliäquivalent Pektinsäure pro 100 ccm	Z
Pektin I. *Äquivalentgewicht 811.*		*Pektin III.* *Äquivalentgewicht 399.*	
1,030	1,535	1,010	1,310
0,618	1,640	0,606	1,184
0,412	1,480	0,404	1,088
0,206	1,310	0,202	1,023
0,103	1,340	0,101	0,992
Pektin II. *Äquivalentgewicht 583.*		*Pektin IV.* *Äquivalentgewicht 340.*	
0,970	1,122	1,135	1,37
0,582	1,190	0,681	1,20
0,388	1,153	0,454	1,02
0,194	1,238	0,227	0,860
0,097	1,228	0,045	0,903
		0,023	1,63

Auch bei Zusatz der Pufferlösung ist Z von der Pektinkonzentration abhängig. Der elektroviskose Effekt ist aber weitgehend ausgeschaltet.

Vergleicht man die Z-Werte der vier Pektine, so zeigt sich auch hier, daß die Viskosität deutlich mit Zunahme des Äquivalentgewichtes ansteigt. Wieweit die Kettenlängen dieser vier Pektine differieren, geht aus dem folgenden Versuch hervor (s. Tabelle 41).

Durch die Verseifung bis zum Äquivalentgewicht 340 hat die Viskosität aller drei Präparate stark abgenommen (s. die vorhergehende Tabelle 40). Jetzt ist jedoch die Reihenfolge der Präparate nach der Viskosität geordnet gerade umgekehrt. Bei diesem Versuch ist die Viskosität eher ein *Maß für die Länge der Molekülkette, da der Vergleich bei gleichem Äquivalentgewicht erfolgt.* Pektine geringeren Äquivalentgewichtes haben also durchaus nicht regelmäßig ein geringeres Molekulargewicht.

Bei allen drei Präparaten zeigt Z einen für heteropolare Substanzen typischen Gang mit einem Anstieg bei starker Verdünnung. Im Gegensatz zu den Pektinen mit höherem Äquivalentgewicht (s. Tabelle 40) genügt hier die Pufferlösung nicht zur Ausschaltung des elektroviskosen Effektes.

Tabelle 41.

Viskosität von drei Pektinen mit Äquivalentgewicht 340 in McIlvaine-Pufferlösung von pH = 5,60.

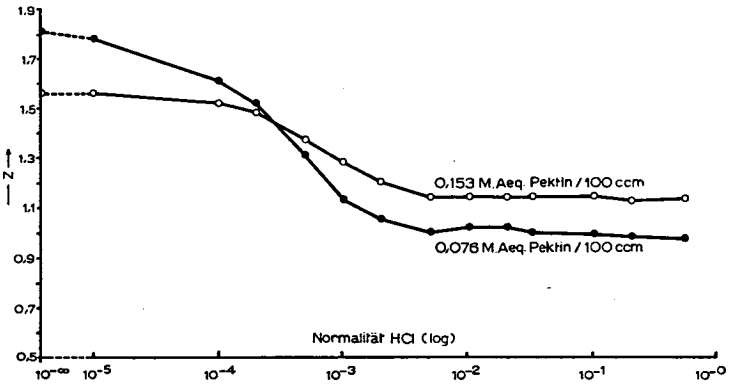
Diese Pektine wurden durch partielle Verseifung von Pektin I, II und III in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur mit Natronlauge hergestellt.

Milliäquivalent Pektinsäure pro 100 ccm	Z	Milliäquivalent Pektinsäure pro 100 ccm	Z
Präparat aus Pektin I.		*Präparat aus Pektin III.*	
1,030	0,857	1,010	1,178
0,618	0,887	0,606	1,103
0,412	0,811	0,404	1,013
0,206	0,850	0,202	1,002
0,103	1,100	0,101	1,242
Präparat aus Pektin II.			
0,970	0,911		
0,582	0,970		
0,388	0.910		
0,194	0,928		
0,097	1,236		

12. Viskosität von Pektinlösungen bei Zusatz von Säuren.

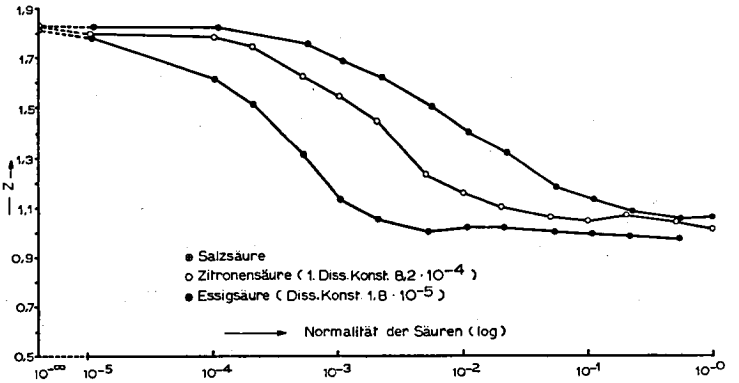
In den Versuchen wurde nur Pektin I mit dem Äquivalentgewicht 790 verwendet. Die Resultate sind in Figuren 10—12 zusammengestellt.

Bei allen Versuchsreihen fällt die Viskosität mit steigenden Säurezusätzen. Die Viskositätsverminderung ist um so größer, je stärker die



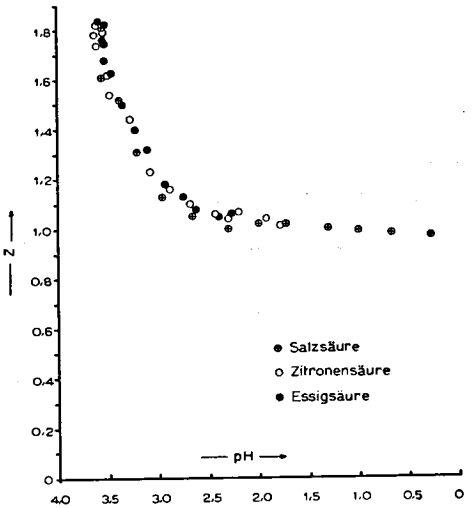
Figur 10.

Einfluß von HCl-Zusatz auf die Viskosität von Pektinlösungen (Pektin I, Äq. 790).



Figur 11.

Einfluß des Zusatzes verschiedener Säuren auf die Viskosität von Pektinlösungen (Pektin I, Äq. 790. Stets 0,076 Milliäq. Pektin/100 ccm).



Figur 12.

Viskosität von Pektinlösungen in Abhängigkeit vom pH (eingestellt durch Zusatz verschiedener Säuren) (Pektin I, Äq. 790. Stets 0,076 Milliäq. Pektin/100 ccm). Gleiche Messungen wie in Fig. 11.

verwendete Säure dissoziiert ist. Trägt man jedoch die Viskosität nicht gegen die gesamte zugesetzte Säuremenge (Figur 11), sondern gegen die Wasserstoffionenaktivität (pH, Figur 12) auf, so liegen die Werte für die drei untersuchten Säuren bei konstanter Pektinkonzentration annähernd auf einer Kurve. Maßgebend für die Viskosität der Pektinlösungen ist also in diesem Fall, wenn nur die niedermolekularen Säuren neben dem Pektin vorhanden sind, die Wasserstoffionenaktivität oder besser der durch eine bestimmte Wasserstoffionenaktivität bedingte Zustand der Pektinmakromolekel. Die Viskositätsverminderung ist jedoch durchaus nicht typisch für Wasserstoffionen, sondern sie tritt allgemein

durch Zusatz von Ionen ein. Beim negativen Pektinanion sind vor allem die Kationen ausschlaggebend. — Interessant ist noch der Verlauf der Z-Kurve in Salzsäure bei zwei verschiedenen Pektinkonzentrationen (Figur 10). Man erhält zwei sich überschneidende S-Kurven. Auch hier ist ohne Säurezusatz Z für die verdünntere Lösung wegen der stärkeren Dissoziation des Pektins größer. Z der verdünnteren Pektinlösung nimmt bei steigender Säurekonzentration rascher ab und erreicht einen deutlich kleineren konstanten Wert im stark sauren Reaktionsbereich. Bei den tiefen pH-Werten dürfte der elektro-viskose Effekt bei beiden Pektinkonzentrationen praktisch ausgeschaltet sein. Der höhere Wert von Z der konzentrierteren Pektinlösung bei tiefem pH dürfte auf einer gewissen Strukturbildung beruhen.

Der Einfluß von Säuren auf die Viskosität ergibt bei dem untersuchten Pektin (Äq. 790) ein klareres Bild als bei Pektinen mit kleineren Äquivalentgewichten. Bei letzteren treten in stark saurem Milieu noch Sekundärerscheinungen auf, die eine Viskositätssteigerung bedingen können (Koagulation, Unlöslichwerden). Die starke Zurückdrängung der Dissoziation durch Säurezusatz macht Lösungen von Pektinen niedrigen Äquivalentgewichtes instabil.

13. Viskosität wäßriger Lösungen von Pyridinpektinat und Pyridinpektat.

Die Salze des Pektins und der Pektinsäure mit schwachen organischen Basen, die zum Teil sehr gut wasserlöslich sind und erst bei Zusatz von relativ sehr hohen Alkoholmengen ausgefällt werden, ließen ein einfaches viskosimetrisches Verhalten erwarten. Zunächst wurden Versuche mit der schwachen Base Pyridin ($K_B = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$ bei 25° C [1]) vorgenommen.

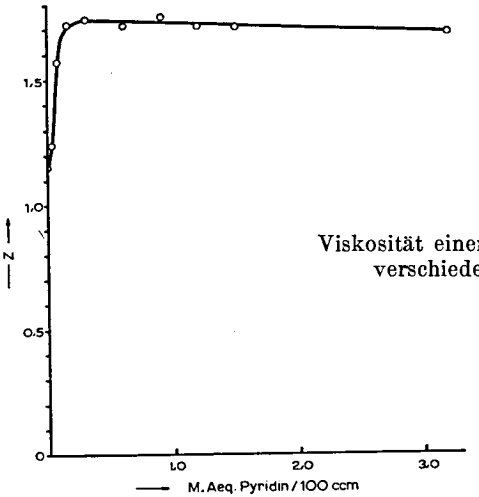
a) Einfluß der Pyridinkonzentration (s. Fig. 13).

Tabelle 42.

Viskosität einer Pektinlösung bei Zusatz verschiedener Mengen Pyridin. Pektin I mit Äquivalentgewicht 780. — Pro Versuch: 0,15 Milliäq. Pektin I = 0,61 Milliäq. Pektinsäure = 0,129 g Pektin pro 100 ccm.

Milliäquivalent Pyridin	pH mit Sb-Elektrode	Z	Milliäquivalent Pyridin	pH mit Sb-Elektrode	Z
0,00	—	1,15	0,9	5,90	1,75
0,03	—	1,24	1,2	5,98	1,71
0,08	3,95	1,57	1,5	6,08	1,71
0,15	4,80	1,72	3,0	6,41	1,67
0,3	5,44	1,74	4,5	6,65	1,67
0,6	5,74	1,71	15,0	7,25	1,64

[1] Angabe nach: Handbook of Chem. and Phys. 12th Ed. Cleveland, 1935, p. 918.



Figur 13.
Viskosität einer Pektinlösung bei Zusatz verschiedener Mengen Pyridin.

Bei der Neutralisation des Pektins mit Pyridin steigt die Viskosität an, bis Pektin und Pyridin etwa äquivalent sind. Dies ist bei pH 4,8 der Fall, da das Salz einer sehr schwachen Base und Pektin deutlich sauer reagiert. Bei Überschuß von Pyridin sinkt jedoch die Viskosität nicht wie bei Verwendung starker Basen (s. Tabellen 34 und 37). Pyridin vermag also die Dissoziation des Pyridinpektinates kaum herabzusetzen.

b) Einfluß des Äquivalentgewichtes des Pyridinpektinates bei 20 und 40° C.

Die Bestimmung der Pektinkonzentrationen der Lösungen und die Ermittlung der Äquivalentgewichte erfolgten durch elektrometrische Titration mit der Chinhydronelektrode. Auch die Pyridinpektinate und Pyridinpektate lassen sich gut durch Titration bis pH = 8 bestimmen.

Es wurde auch versucht, die optische Drehung der Pektinate zu messen. Diese Bestimmungen sind am hochmolekularen Pektin wegen der beträchtlichen Trübung der Lösung sehr schwierig. In der folgenden Tabelle sind die optischen Aktivitäten der Pyridinsalze in m/10 Pyridinlösung wiedergegeben. Es handelt sich um Mittelwerte aus Bestimmungen bei je drei Konzentrationen.

Tabelle 43.
Charakterisierung der Präparate, deren Viskositäten in Tabelle 44 zusammengestellt sind.

Nr.	$[\alpha]_D^{20°}$	Äquivalentgewicht	Bemerkung
1	+ 55,7	620	nicht verseift
2	+ 53,0	360	partiell verseift
3	+ 52,1	237	partiell verseift
4	+ 52,7	176	total verseift

Die viskosimetrischen Messungen sind in Tabelle 44 zusammengestellt.

Tabelle 44.

Zähigkeitszahlen Z von Pyridinpektinaten bzw. -pektaten in m/10 Pyridinlösung bei 20,00 und 40,00° C (s. Tabelle 43).

Nr.	Mi-äq. Pektinsäure in 100 ccm	$Z_{20^\circ C}$	$Z_{40^\circ C}$	$\frac{Z_{20^\circ C}}{Z_{40^\circ C}}$
1.	1,3	2,02	1,72	1,18
Äq. 620	0,65	1,62	1,46	1,11
	0,26	1,55	1,44	1,08
	0,13	1,54	1,46	1,05
	0,065	1,50	1,46	1,03
	0,026	1,48	—	—
2.	1,3	1,10	0,993	1,11
Äq. 360	0,65	1,01	0,948	1,07
	0,26	1,04	1,04	1,00
	0,13	1,06	1,09	0,97
	0,065	1,08	1,09	0,99
	0,026	1,14	—	—
3.	1,3	0,850	0,767	1,11
Äq. 237	0,65	0,831	0,779	1,07
	0,26	0,894	0,920	0,97
	0,13	0,925	0,947	0,98
	0,065	0,940	0,920	1,02
	0,026	0,957	—	—
4.	1,3	0,760	0,706	1,08
Äq. 176	0,65	0,755	0,721	1,05
	0,26	0,846	0,865	0,98
	0,13	0,837	0,863	0,97
	0,065	0,853	0,889	0,96

Auch hier nimmt die Viskosität durch die Verseifung ab. Die Viskosität sinkt kontinuierlich mit dem Äquivalentgewicht wie bei den wasserlöslichen Alkalipektinaten.

Bei den niederäquivalenten, stark aufgeladenen Pektinaten und Pektaten ist die schwache Zunahme von Z mit steigender Verdünnung als Zeichen des gewahrten Elektrolytcharakters dieser Salze festzustellen. — *Nur beim Pektinat mit höchstem Äquivalentgewicht nimmt* Z *stark mit der Pektinatkonzentration zu.*

Z *ist wenig temperaturabhängig.* Dies ist vor allem aus den Verhältniszahlen der letzten Spalte von Tabelle 44 ersichtlich und weist auf eine *molekulare Löslichkeit* der Salze hin. *Nur bei den höchsten Konzentrationen, und zwar besonders beim Pektinat mit dem höchsten Äquivalentgewicht, ist Z bei 20° C deutlich höher als bei 40° C.*

c) Einfluß des Zusatzes niedermolekularer anorganischer Salze.

Tabelle 45.

Einfluß von Kaliumchlorid (1 Milliäquivalent pro 100 ccm) auf die Viskosität von Pyridinpektinaten verschiedenen Äquivalentgewichtes in m/10 Pyridinlösung. Alle Werte wurden interpoliert für 0,800 Milliäquivalente Grundmolekül pro 100 ccm.

Äquivalentgewicht des Präparates	Viskosität bei Zusatz von KCl in % der Viskosität ohne KCl
200	51,5
320	60,3
380	61,5
420	63,4
520	77,7
1300	81,5
3900	83,5

Es zeigt sich, daß die Viskositätserniedrigung durch KCl bei den höher äquivalenten Pektinen deutlich geringer ist.

Tabelle 46.

Einfluß von Natriumsulfat (3,7 Milliäquivalente pro 100 ccm) auf die Viskosität verschieden konzentrierter Pyridinpektatlösungen in m/10 Pyridin. Die verwendete Pektinsäure wurde durch heterogene Verseifung von Pektin I mit Natronlauge hergestellt.

Milliäquivalent Pyridinpektat pro 100 ccm	Z ohne Na_2SO_4	Z mit Na_2SO_4
1,25	0,745	0,381
0,50	0,840	0,338
0,25	0,870	0,328
0,125	0,867	0,302
0,050	1,06	0,267

Das Pyridinpektat verhält sich ohne Salzzusatz wie allgemein heteropolare Kolloide. Der elektroviskose Effekt wird durch Natriumsulfat ausgeschaltet.

Die starke Viskositätsverminderung durch Neutralsalze weist darauf hin, daß die hochmolekularen Pyridinsalze ohne Zusatz ziemlich stark dissoziiert sind und durch niedermolekulare Elektrolyte in ihrer Dissoziation zurückgedrängt werden. Durch noch höhere Neutralsalzzusätze werden auch die Pyridinsalze ausgeflockt, und zwar um so leichter, je geringer das Äquivalentgewicht des Pektins ist.

d) Einfluß der Konzentration an Nikotin- bzw. Pyridinpektat.

Es wurden die gleichen Pektinsäuren A und B wie früher bei den Messungen an Na-Pektaten in destilliertem Wasser und in Pufferlösungen (Tabellen 37—39) verwendet.

Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten bei den Pyridinpektaten auch durch elektrometrische Titration mit n/100 NaOH. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den gravimetrisch und den titrimetrisch gefundenen Mengen. Die Messungen sind in Tabellen 47 und 48 und Figur 14 zusammengestellt.

Tabelle 47.

Viskosität von Lösungen von Nikotinpektat verschiedener Konzentration in m/10 Nikotinbase.

Die wasserunlösliche Pektinsäure A (s. Abschnitt D 10) löst sich in m/10 Nikotinlösung schon bei Zimmertemperatur rasch unter Bildung des Nikotinsalzes der Pektinsäure.

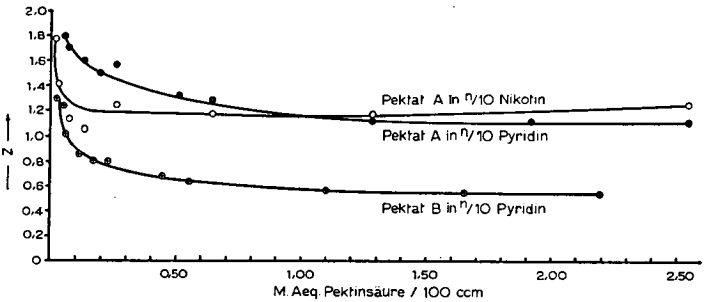
pH	Konzentration der Pektinsäure Milliäq./100 ccm	Z	pH	Konzentration der Pektinsäure Milliäq./100 ccm	Z
8,36	2,55	1,24	9,07	0,128	1,04
8,67	1,28	1,16	9,10	0,064	1,12
8,82	0,64	1,16	—	0,0255	1,40
9,06	0,255	1,23	—	0,0128	1,77

Tabelle 48.

Viskosität von Lösungen zweier Pyridinpektate verschiedener Konzentration in m/10 Pyridin.

Präparate A und B wie in Abschnitt D 10.

pH	Konzentration der Pektinsäure Milliäq./100 ccm	Z	pH	Konzentration der Pektinsäure Milliäq./100 ccm	Z
Pektinsäure A (nicht abgebaut).			Pektinsäure B (abgebaut). (Bei Verseifung stark erwärmt.)		
5,98	2,52	1,10	6,03	2,16	0,535
6,10	1,89	1,11	6,19	1,62	0,538
6,43	1,26	1,11	6,40	1,08	0,560
6,66	0,63	1,28	6,67	0,54	0,639
6,71	0,50	1,32	6,76	0,43	0,676
6,97	0,252	1,57	7,02	0,216	0,797
7,07	0,189	1,50	7,07	0,162	0,801
7,19	0,126	1,60	7,16	0,108	0,850
7,38	0,063	1,70	7,37	0,054	1,02
7,49	0,050	1,79	7,47	0,043	1,23
			7,56	0,0216	1,29



Figur 14.
Viskosität von Lösungen von Nikotin- bzw. Pyridinpektat verschiedener Konzentration.

Auch hier ist die Viskosität für Präparat A bedeutend höher als für das bei der Herstellung stark abgebaute Präparat B.

Z ist für höhere Pektatkonzentrationen von der Konzentration ziemlich unabhängig. Bei sehr starker Verdünnung nimmt Z infolge gesteigerter Dissoziation deutlich zu.

Das Nikotinsalz verhält sich ähnlich wie das Pyridinsalz. Hier erscheint sogar die Konstanz von Z bei höheren Pektinsäurekonzentrationen noch besser gewährleistet.

e) Einfluß der Temperatur.

Tabelle 49.
Viskosität einer Lösung von Pyridinpektat in m/10 Pyridin bei verschiedener Temperatur.
Messungen an Präparat B. 0,795 Milliäq. Pyridinpektat pro 100 ccm Lösung.

Temperatur °C		Z
10	erwärmt	0,405
20	↓	0,392
30	↓	0,405
40	↓	0,415
50	abgekühlt	0,400
40	↓	0,415
30	↓	0,410
20	↓	0,405
10	↓	0,405
		Mittel : 0,406

Die *geringe Temperaturabhängigkeit von Z des Pyridinpektates* spricht für eine weitgehende molekulare Löslichkeit und eine geringe Änderung der Solvation, ebenso der geringe Einfluß der Vorgeschichte.

f) Einfluß der Strömungsbedingungen.

Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz wurden für Lösungen von Pyridinpektat in m/10 Pyridin in der gleichen Weise wie beim Nitropektin in Aceton (Tabelle 23) geprüft.

Tabelle 50.

Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz bei Lösungen von Pyridinpektat in m/10 Pyridin.
(Ostwald-Viskosimeter bei 20,0° C.)

cm H_2O Druckdifferenz	Z
5,42 Milliäq./100 ccm.	
8,1	1,19
10,1	1,15
12,1	0,985
14,6	1,05
16,1	0,965
20,4	0,938
25,1	0,901
32,1	0,913
52,1	0,890
62,1	0,890
88,1	0,890
112,1	0,890
149,1	0,890
2,71 Milliäq./100 ccm.	
7,1	0,881
10,1	0,870
12,1	0,850
14,1	0,813
16,1	0,808
22,2	0,800
32,1	0,787
42,1	0,778
57,6	0,771
92,1	0,778
122,1	0,787
144,0	0,765
1,36 Milliäq./100 ccm.	
7,1	0,985
10,1	0,970
1,36 Milliäq./100 ccm.	
12,1	0,897
14,1	0,875
20,3	0,845
32,3	0,816
52,0	0,816
80,6	0,801
109	0,801
0,68 Milliäq./100 ccm.	
7,1	1,08
10,1	1,04
12,1	0,996
14,0	0,966
17,1	0,945
22,6	0,911
0,34 Milliäq./100 ccm.	
7,6	1,29
9,7	1,08
12,1	1,02
14,5	0,921
17,3	0,812
0,17 Milliäq./100 ccm.	
7,2	1,51
10,0	1,35
12,1	1,17
15,3	1,02
32,2	0,935

Die *Abnahme von Z mit der Strömungsgeschwindigkeit ist relativ gering.* Sie beruht wahrscheinlich zum größten Teil nur auf der Orientierung der Makromoleküle in der Fließrichtung und nicht auf Zerstörung eigentlicher Netzstrukturen. Die konzentrierten Lösungen zeigen eine bemerkenswerte geringe Abweichung vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz verglichen mit den Nitropektinlösungen (vgl. Tabelle 23). Die Abnahme der Viskosität mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ist im Gegenteil bei den verdünnteren Pektatlösungen ausgeprägter. Die stärkere Viskositätsanomalie ist wahrscheinlich dem größeren Einfluß des ionalen Viskositätsfaktors bei den verdünnten Lösungen zuzuschreiben.

Der Verlauf der Z-Kurve als Funktion der Pektatkonzentration entspricht den früheren Messungen mit dem Höppler-Viskosimeter. Man erhält eine Kurve mit einem Minimum.

Die Viskositätsverhältnisse der Pyridinsalze des Pektins sind relativ übersichtlich. *Salze des Pektins mit schwachen organischen Basen erscheinen brauchbar, um aus viskosimetrischen Daten relative Molekulargewichte zu ermitteln.* Es dürfte sich stets empfehlen, zunächst das *Pektin völlig zu verseifen, da das Äquivalentgewicht die Viskosität stark beeinflußt.* Solange man Salze wie Pyridinpektat, das noch stark dissoziiert ist, verwendet, muß dafür gesorgt werden, daß die Lösung sonst keine anderen niedermolekularen Elektrolyte enthält. Eventuell kann man auch bei stets gleichen Elektrolytzusätzen arbeiten. Man darf wegen der Koagulationsgefahr zur Pektatlösung nicht zu große Mengen starker Elektrolyte zusetzen.

14. Besprechung der Literatur über die Viskosität wäßriger Pektinlösungen.

Viskositätsmessungen an Pektinlösungen sind in der Literatur in sehr großer Zahl zu finden. Sie wurden zum größten Teil zur Qualitätsermittlung angestellt. Die Viskosimetrie eignet sich z. B. auch sehr gut zum Studium der Wirkung von Pektinenzymen (Sloep, 78; Kertesz, 46-47; Ehrlich, 24; Hübler, 43; Joslyn und Sedky, 45; Mehlitz, 58).

Es sollen chronologisch einige, in diesem Zusammenhang interessant erscheinende Arbeiten angeführt werden. *Soweit dies möglich war, wurden aus den Angaben der Literatur von uns die Z-Werte berechnet.* Diese Berechnungen leiden darunter, daß meist der Gehalt der Lösungen an Pektin und dessen Reinheitsgrad ungenau bestimmt wurden. Meist fehlt auch die Angabe des Äquivalentgewichtes und des Gehaltes an niedermolekularen Elektrolyten.

Bereits von Fellenberg (27) fiel es auf, daß bei der *Verseifung* von Pektin die Viskosität abnimmt.

Wendelmuth (91) zeigte, daß durch *Umfällung des Pektins* in Alkohol die Viskosität stark abnimmt. In der folgenden Tabelle 51 ist Z aus ihren Messungen berechnet.

Tabelle 51.

Viskosität wäßriger Pektinlösungen nach Wendelmuth.

Pektin	Anzahl der Umfällungen		
	1	2	3
	Zähigkeitszahl Z		
0,1 %	0,336	0,105	—
0,2 %	0,211	0,106	0,032
0,3 %	0,182	0,112	0,056
0,4 %	0,174	0,105	0,063
0,5 %	0,173	0,106	0,067
0,6 %	0,175	0,112	0,070
0,7 %	0,172	0,120	0,075
0,8 %	0,171	0,126	0,082
0,9 %	0,174	0,131	0,086
1,0 %	0,175	0,135	0,087

Zunächst scheinen diese Pektine, verglichen mit heutigen Marktprodukten, *stark abgebaut* gewesen zu sein. Bei höheren Pektinkonzentrationen ist Z gut konstant. Der für heteropolare Kolloide typische Anstieg von Z bei Verdünnung tritt nur bei Präparat 1 auf. Wendelmuth beobachtete auch die Viskositätsabnahme bei pH-Erhöhung.

Auch aus den Messungen von Lüers und Lochmüller (55) ist ersichtlich, daß die Viskosität beim Verseifen abnimmt.

Ziegelmayer (94) bestimmte die Viskosität von Fruchtsäften.

Ohn (67) zeigte, daß *durch Zusatz von Zitronensäure die Viskosität deutlich sinkt.* Rohrzucker erhöhte die Viskosität von Pektinlösungen stärker als Dextrose, Fruktose und Laktose.

Glückmann (30) maß die Viskosität mit und ohne *Zugabe von Nichtelektrolyten* wie Glyzerin, Alkohol und Zucker. Diese Zusätze sind ohne Einfluß auf Z. Merkwürdig ist, daß bei seinen Versuchen auch durch *Neutralsalzzusatz Z der Pektinlösungen nicht verändert* wird. In der Regel nimmt — wie auch unsere Messungen zeigen — durch Neutralsalzzusatz die Viskosität ab. Glückmann gibt für sein Pektin einen Gehalt von 12,7 % Methoxyl an. Eventuell sind seine Lösungen von Anfang an durch niedermolekulare Elektrolyte verunreinigt. Aus seinen Bestimmungen errechnen sich Werte von Z zwischen 0,144 und 0,148, also Pektine kurzer Kettenlänge. — Glückmann untersuchte auch den Einfluß von *Säure- und Basenzusatz.* Für die drei untersuchten Pektine fand er ein Viskositätsminimum bei pH = 3,5, unabhängig

davon, ob diese Reaktion durch Laugen- oder Säurezusatz erreicht wurde (Z am Minimum für die drei Pektine : 0,635; 0,155; 0,062). *Bei pH = 7 weist die Viskosität ein Maximum auf,* wahrscheinlich weil hier alle Karboxyle neutralisiert sind, wie auch bei unseren Versuchen in Tabellen 34 und 37.

Olsen (68) betont, daß keine eindeutige Parallelität zwischen Viskosität und Geléefestigkeit besteht.

Myers und Baker (61) untersuchten die unter den verschiedensten Bedingungen aus den Rohstoffen gewonnenen pektinhaltigen Extrakte auf ihre Viskosität.

Morell, Baur und Link (60) bestimmten die *Viskosität ihrer stark abgebauten Methylierungsprodukte. Wegen Fehlens ionogener Gruppen sind keine Viskositätsanomalien vorhanden.* Aus der Abweichung von der Einstein-Formel schließen sie auf *anisodiametrische Partikel.*

Bonner (12) betont, daß das *Hagen-Poiseuillesche Gesetz für Pektinlösungen nicht gilt.* Er gibt jedoch keine Zahlen dafür an.

Bie (6) bestimmte die Viskosität verschiedener Handelspektine. Ein Pektin, das durch Elektrolyt (Al-salz) aus dem Extrakt gefällt und mit Salzsäure-Alkohol gereinigt worden war, zeigte die höchste Viskosität (stark entascht und von anderen Kohlehydraten weitgehend befreit). Auf ähnliche Weise wurden die in dieser Arbeit verwendeten Pektine hergestellt.

Baker und Kneeland (3) stellten an *Preiselbeerpektin* eine ganz besonders hohe Viskosität fest. Dieses hochmolekulare Pektin verträgt relativ wenig Zuckerzusatz bei der Geléeherstellung. Bei einem Gehalt von 0,25 % Pektin erhält er eine relative Viskosität von 53,7. Daraus ergibt sich eine Z-Zahl von etwa 71. Dieser Wert ist auf alle Fälle sehr hoch, ist aber mit unseren Werten, da bei sehr hoher Pektinkonzentration gemessen wurde, nicht gut vergleichbar.

Sauer und Sanzenbacher (76) zeigten, daß durch *Konservierungsmittel* die zeitliche Viskositätsabnahme durch Kettenabbau vermieden werden kann. *Elektrodialyse* bedingt eine geringe Viskositätsabnahme. Ein 2 % Pektinsol verminderte seine Viskosität durch Zusatz von NaCl, $CaCl_2$ und Säure kaum. (Bei konzentrierteren Lösungen ist der elektro-viskose Effekt schon zum Teil ausgeschaltet.)

Dwight und Kersten (21) wiesen eine starke Viskositätsabnahme nach Bestrahlen des Apfelpektins mit *Röntgenstrahlen* nach.

Nach Bennison und Norris (5) nimmt die Viskosität von Pektinlösungen einige Stunden nach der Herstellung ab. Je länger *Pektinsole erhitzt* werden, desto größer ist die Viskositätsverminderung.

Auch Kertesz (47) beobachtete eine Viskositätsverminderung durch *Demethoxylierung.* Die Viskositätsabnahme nach *Erwärmen* ist

nicht immer durch eine irreversible Molekülverkürzung zu erklären. Sie kann auch durch die Dispergierung von Assoziaten bedingt sein.

Olsen, Stuewer, Fehlberg und Beach (70) zeigten, daß besonders bei niedrigem pH durch *Neutralsalze* die Viskosität von Pektinen niedrigen Äquivalentgewichtes stark erhöht wird. Zum Teil tritt sogar Gelierung ein. Diese größere Elektrolytempfindlichkeit stark verseifter Pektine war bei unseren Messungen auch sehr deutlich (siehe Tabellen 28, 32 und 33). Olsen und Mitarbeiter beobachteten eine Abnahme der Viskosität bei partieller Neutralisation. Dies steht im Widerspruch zu allen sonstigen Feststellungen und dürfte auf Sekundäreffekte (Aggregation) zurückzuführen sein. Ihre Messungen wurden bei relativ hohen Konzentrationen vorgenommen : 0,8—1,0 % Pektin.

Säverborn (75) maß für seine Sedimentations- und Diffusionsbestimmungen auch die *Viskositäten von Nitropektin in Aceton und Pektin in 0,2 n NaCl.* Einige Berechnungen von Z sind bereits in Tabelle 24 zusammengestellt worden. Interessant sind die *sehr hohen Viskositäten des freien Pektins im Apfelsaft* (Z etwa 5,0) *und im Zitronenalbedo :*

Tabelle 52.

Viskosität wäßriger Pektinlösungen nach Säverborn. Lösungen von freiem Pektin aus Zitronenalbedo in 0,2 n Natriumchlorid.

c	Z
0,00610	42,3
0,00305	22,5
0,00153	17,7
0,00078	15,2
0,00039	9,0

Die Z-Werte sind sehr hoch. Die starke Abnahme von Z mit zunehmender Verdünnung zeigt, daß die gegenseitige Beeinflussung der Makromoleküle selbst bei diesen geringen Konzentrationen sehr groß ist. Auch die Sedimentationskonstante (Ultrazentrifuge) erwies sich als konzentrationsabhängig. Der Methoxylgehalt dieses Pektins betrug 12%. Beim Aufbewahren der Lösung trat rasch ein Abbau ein. Die *Brauchbarkeit viskosimetrischer Messungen zur relativen Molekulargewichtsbestimmung* illustriert die Zusammenstellung in der Tabelle 53.

Zwischen Z und dem Molekulargewicht ergibt sich keine lineare Abhängigkeit. Es hat deshalb wenig Sinn, eine K_m-Konstante nach Staudinger zu berechnen. — Die Pektine von Tabelle 53 sind übrigens wegen des verschiedenen Veresterungsgrades nicht ohne weiteres vergleichbar.

Horn (41) zeigte, daß Pektinlösungen stark vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz abweichen. Auch sie studierte die *Aus-*

Tabelle 53.

Gegenüberstellung der Molekulargewichte verschiedener Pektine, bestimmt aus Messungen mit der Ultrazentrifuge, mit den aus den Viskositätsmessungen berechneten Z-Werten. Messungen von Säverborn in 0,2 n Natriumchlorid.

Nr.	Molekulargewicht	Z in 0,2 n NaCl interpoliert für eine spezifische Viskosität = 0,300
2	271 000	9,0
1	99 000	4,9
4	55 000	0,894
6	47 000	1,07
7	45 000	0,760
5	43 000	0,733

schaltung des elektro-viskosen Effektes durch Neutralsalzzusatz und erhielt ähnliche Verhältnisse wie wir in Tabelle 25. — Aus ihren Messungen geht hervor, daß die *thermische Vorgeschichte* die Viskosität stark beeinflußt, wenn man bei der Messung nicht abwartet, bis sich das Lösungsgleichgewicht einstellt. Ihre Pektine erscheinen ziemlich abgebaut.

Die eingehendsten veröffentlichten Viskositätsbestimmungen an wässerigen Pektinlösungen stammen von Kortschak (48). Er untersuchte vor allem den Einfluß niedermolekularer Elektrolyte. *Säuren und Neutralsalze vermindern* bei Verwendung geringer Konzentrationen die *Viskosität. Mit starken Basen erhält man ein Viskositätsmaximum,* wenn in der Lösung äquivalente Mengen von Base und Pektin vorhanden sind. Er verwendete nicht sehr hochmolekulare Pektine. Da seine Präparate sehr hohe, nicht genau angegebene Äquivalentgewichte (1500—2000) besaßen, erscheinen seine Viskositäten zu hoch beim Vergleich mit unseren Messungen. Bei diesen hochveresterten Pektinen ist der Einfluß von Elektrolyten geringer als bei schwächer veresterten Pektinen (vgl. Tabelle 45).

Tabelle 54.

Viskosität verschieden konzentrierter wäßriger Pektinlösungen mit und ohne Zusatz von Trinatriumzitrat. Messungen nach Kortschak (Tabelle II seiner Arbeit.) Berechnung der Z-Werte.

Na-Zitrat Milliäquivalent pro 100 ccm	Prozent Pektin in den Lösungen				
	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50
0,00	0,663	0,600	0,534	0,575	0,648
0,52	0,465	0,478	0,463	0,521	0,628
5,20	0,485	0,478	0,450	0,497	0,588

Es zeigt sich also ein *Minimum von Z bei mittleren Pektinkonzentrationen,* wie es für heteropolare Kolloide typisch ist. Das Natriumzitrat erniedrigt in den relativ hohen Konzentrationen die Viskosität, genügt jedoch nicht, um den ionalen Viskositätsfaktor völlig zum Verschwinden zu bringen. — Kortschaks Versuche zeigen, daß die viskositätsvermindernde Wirkung in folgender Reihenfolge steigt: LiCl, NaCl, KCl. — Interessant erscheinen noch die folgenden Berechnungen aus den Messungen Kortschaks.

Tabelle 55.
Einfluß von Natriumchlorid auf die Viskosität verschieden konzentrierter Pektinlösungen. Messungen nach Kortschak (Tabelle VII seiner Arbeit). Berechnung der Z-Werte.

Normalität des NaCl	0,01 %	0,1 %	0,5 %
	Pektin		
0,0000	1,28	0,83	0,75
0,0001	0,80	0,80	—
0,0005	0,60	0,70	—
0,001	0,50	0,64	0,71
0,005	0,44	0,52	0,67
0,01	0,38	0,48	0,65
0,1	0,40	0,45	0,63
1,0	0,31	0,45	0,60

Die Berechnungen von Z ergeben ähnliche Verhältnisse wie bei unseren Messungen (Tabellen 25, 46 und 47). In beiden Fällen zeigt sich eine deutliche Viskositätsabnahme mit steigenden Elektrolytzusätzen bis zu mehr oder weniger konstanten Z-Werten. Auch der Einfluß der Pektinkonzentration auf Z ist der gleiche. Ohne Elektrolytzusatz ist Z um so größer, je verdünnter die Pektinlösung ist (gesteigerte Dissoziation). Bei hohen Elektrolytzusätzen ist es gerade umgekehrt. Der elektro-viskose Effekt ist ausgeschaltet, und Z ist jetzt bei den konzentrierteren Pektinlösungen wegen stärkerer Assoziation erhöht.

Lüdtke und Felser (54) erhielten für Flachspektin sehr hohe Z-Werte in wässeriger Lösung ohne Elektrolytzusatz (Z = 1,4 bis 4,5). Sie beobachteten, wie schon an anderer Stelle erwähnt, bei Veresterungsprodukten abnehmende Viskosität mit steigendem Äquivalentgewicht.

Malsch (56) hat, den Erfahrungen von Staudinger und Trommsdorff (184) und Kern (135) an Polyacrylsäure folgend, eine große Anzahl Viskositäten an wässerigen Pektinlösungen gemessen. Es zeigt sich die charakteristische Zunahme von Z mit steigender Verdünnung. — Die pH-Abhängigkeit von Hagebuttenpektin durch Zusatz steigender Natronlaugemengen sei in der folgenden Tabelle angeführt.

Tabelle 56.

Abhängigkeit der Viskosität einer Pektinlösung von der Wasserstoffionenaktivität nach Malsch.

pH	4,2	5,3	5,7	5,9	7,2	10,0	10,5
Z	0,93	1,1	1,1	1,0	0,93	0,71	0,62

Das Maximum von Z am Äquivalentpunkt ist nicht so ausgeprägt wie bei der Pektinsäure (Tabelle 37), da beim Pektin (Tabelle 34) die durch den Natronlaugenüberschuß bedingte Verseifung die Verhältnisse kompliziert. — Interessant sind die Messungen Malschs in McIlvaine-Pufferlösung von pH = 5,6. Hier ist *Z kaum mehr von der Pektinkonzentration abhängig.* Der Vergleich zwischen den verschiedenen Pektinen ist durch den verschiedenen Veresterungsgrad erschwert. Aus den Analysen geht hervor, daß die Präparate noch ziemlich reich an Ballast sind. Dies ist wohl vor allem dadurch bedingt, daß Malsch die Fällung des Pektins aus den Pflanzenextrakten mit Alkohol und nicht mit Salzen mehrwertiger Kationen vornimmt.

Staudinger (184) und Heen (147) bestimmten die Viskosität ihrer hochpolymeren Säuren (Polyacryl- bzw. Alginsäure) in doppelt normaler Natronlauge zur Ausschaltung des elektro-viskosen Effektes. Das Verfahren ist bei Pektin wegen seiner leichten Verseifbarkeit nicht anwendbar. Aber auch Pektinsäure läßt sich in diesem Lösungsmittel nicht viskosimetrieren, da Natriumpektat bei großem Überschuß von Natronlauge ausgefällt wird. Pektinsäure ist meist hochpolymerer als die Alginsäure.

15. Besprechung der Versuchsergebnisse.

a) Vergleich mit niedermolekularen Elektrolyten.

Es soll im folgenden nur die Viskosität wässeriger Pektinlösungen betrachtet werden. Sie wird stets durch die *Zähigkeitszahl Z, den Quotienten aus der spezifischen Viskosität und dem Gehalt an Milliäquivalenten Pektinsäure in 100-ccm-Lösung,* charakterisiert.

Auffallend ist zunächst, daß Z durch Änderungen der Meßbedingungen und durch Zusätze sehr stark beeinflußt wird. Die Lösungen heteropolarer Linearkolloide schließen sich bei der Viskosität, ähnlich wie bei ihren früher behandelten elektrochemischen Eigenschaften, sehr eng den Lösungen niedermolekularer Elektrolyte an. Die Aufladung der Moleküle ist in beiden Fällen von großem Einfluß auf die Viskosität. Die theoretische Berechnung der Viskosität ist bei den niedermolekularen Elektrolyten bereits zum Teil möglich. Bei den Lösungen hochmolekularer Elektrolyten ist die Variabilität bisher nur qualitativ aus den Dissoziationsverhältnissen verständlich.

Es sollen zunächst drei Faktoren besprochen werden, bei deren kontinuierlichen Änderung sich Z der nieder- und hochmolekularen Elektrolytlösungen in ganz analoger Weise verhält (Konzentration des Elektrolyten, Neutralisationsgrad und Zusatz eines zweiten Elektrolyten).

a_1) Einfluß der Konzentration.

Z weist meist bei Elektrolytlösungen bei einer bestimmten Konzentration ein Minimum auf. Der für heteropolare Kolloide so typische Anstieg von Z bei der Verdünnung ist bei den niedermolekularen Elektrolyten schon lange als Grüneisen-Effekt (Grüneisen, 117) bekannt (Jones und Christian, 133; Falkenhagen, 112). Diese Erscheinung ist durch die gesteigerte Dissoziation zu erklären. Appleby (97) gab für die Viskositätsänderung als Funktion der Elektrolytkonzentration eine empirische Formel an, die der später von Jones und Dole (134) aus der Debye-Hückelschen Theorie entwickelten sehr ähnlich ist:

$$\eta = 1 + A\sqrt{c} + Bc$$

c ist die Elektrolytkonzentration, A und B sind Konstanten. A ist ein Maß für die interionischen Kräfte und stets positiv. Für die hochmolekularen, hochwertigen Elektrolyte wie das Pektin eignet sich diese Formel nicht, da hier die interionischen Wechselwirkungen komplizierter sind.

a_2) Einfluß des Neutralisationsgrades.

Z steigt bei der Neutralisation von Pektin mit Alkalilauge ähnlich wie bei der Neutralisation schwacher, niedermolekularer Säuren. Viele Messungen von Reyher (172) aus dem Jahre 1888 und z. B. auch Messungen von Kortschak (48) an Zitronensäure und den drei Natriumzitraten bestätigen dies. Die gesteigerte Dissoziation des Alkalisalzes gegenüber der Säure bedingt den Viskositätsanstieg. Bei starken Säuren ist dieser Effekt nicht vorhanden, da hier bereits die Säuren völlig dissoziiert sind.

Pektin läßt sich wegen des scharfen *Viskositätsmaximums am Neutralpunkt* mit starken Basen viskosimetrisch titrieren (für Pektin Tabelle 56 nach Versuchen von Malsch, 56; für Pektinsäure Tabelle 37). Dieses Viskositätsmaximum am Neutralpunkt wurde auch von Staudinger (184) bei Polyacrylsäure, von Heen (147) bei Alginsäure und von Amy (96) bei Gummi arabicum gefunden. Bei den Messungen Amys war das Maximum um so weniger ausgeprägt, je schwächer die verwendete Base war.

Bei der viskosimetrischen Titration von Pektin mit der schwachen Base Pyridin (Tabelle 42) steigt Z auch etwa bis zum Äquivalenzpunkt an, bei Überschuß an Pyridin wird dieser Wert jedoch beibehalten.

Pauli und Sternbach (165) berichten von einem analogen Verhalten der Alginsäure. Bei der Salzbildung mit Pyramidon nimmt hier die Viskosität auch zu, und ein Überschuß der schwachen Base vermindert die Viskosität nicht. Mit einer noch schwächeren Base wie Antipyrin wird der höchste Wert der Viskosität erst erreicht, wenn der Gehalt der Lösung an Base, in Äquivalenten ausgedrückt, bedeutend höher ist als der an hochmolekularer Säure.

Der *elektrische Widerstand* der Lösungen hochmolekularer Säuren zeigt bei der Zugabe steigender Mengen Lauge einen *parallelen Verlauf wie die Viskosität (mechanischer Widerstand).* Bei konduktometrischen Titrationen von Humus mit verschiedenen Basen fand Scheele (176), daß bei Titration mit Pyridin der elektrische Widerstand bis zum Äquivalenzpunkt ansteigt und bei Pyridinüberschuß nicht wieder absinkt. Daher wird auch bei Pyridinüberschuß der ionale Viskositätsanteil nicht vermindert (vgl. Viskositätsformel von von Smoluchowski, 183). Durch NaOH-Überschuß wird der elektrische Widerstand herabgesetzt, ähnlich wie bei uns die Viskosität von Pektatlösungen. Diese Parallelität zwischen elektrischem und mechanischem Widerstand hat nichts mit der formal ähnlichen Waldenschen Regel (113) zu tun. Bei letzterer kommt es auf die Viskosität des reinen Lösungsmittels an.

a_3) Einfluß von Elektrolytzusatz.

Allgemein nimmt Z bei Zusatz eines zweiten Elektrolyten durch Zurückdrängung der Dissoziation (erhöhte interionische Kräfte) ab. Bei den hydrophilen Kolloiden ist dieser Effekt sehr ausgeprägt; er ist jedoch auch bei den niedermolekularen Elektrolyten bestimmt worden, z. B. von Rubry und Kawai (175) und von Chacravarti und Prasad (106). Nach den zuletztgenannten Autoren ist die Viskosität der Lösungen auch theoretisch berechenbar.

Bei den Pektinlösungen nimmt die Viskosität deutlich bei Zusatz von Natriumchlorid, verschiedenen Säuren und Pufferlösungen ab, wenn nicht Sekundäreffekte (Koagulation) auftreten. Allgemein beobachtet man bei den heteropolaren Linearkolloiden eine starke Viskositätsabnahme durch Neutralsalzzusatz. So kommt z. B. beim Glykogenxanthogenat (Staudinger und Zapf, 188), einem Sphärokolloid, im viskosimetrischen Verhalten der Elektrolytcharakter weniger zum Ausdruck als beim Zellulosexanthogenat.

Bei der Titration und der Viskosität zeigen die stark anisodiametrischen heteropolaren Makromoleküle ein ähnliches Verhalten wie die niedermolekularen Elektrolyte. Vor allem die leichte Zugänglichkeit der ionogenen Gruppen bei Linearkolloiden dürfte dafür verantwortlich sein.

a_1) Besonderheiten der hochmolekularen Elektrolyte.

Da die hochpolymeren Linearkolloide schon im ungeladenen Zustand die Viskosität von Flüssigkeiten viel stärker erhöhen als die niedermolekularen Verbindungen, sind die drei obenerwähnten Änderungen der Viskosität bei den hochmolekularen Elektrolyten, wie Pektin, viel leichter meßbar (ionaler Viskositätsfaktor nach Kern, 136).

Der Z-Wert einer Lösung wird durch alle vorhandenen Moleküle und Ionen beeinflußt. In stark verdünnten Lösungen ist die Wirkung von Anionen und Kationen nach Untersuchungen von Hannay aus dem Jahre 1879 (zitiert bei Kremann, 140) additiv. Man mißt jedoch wegen der verschiedenen Größen der Moleküle und Ionen in Lösungen, die hochmolekulare Substanzen enthalten, praktisch nur den Einfluß der Makromoleküle und Makroionen. Die übrigen gelösten Moleküle und Ionen kommen bei der Messung nur dadurch zur Wirkung, daß sie den elektrischen Zustand und daher auch die Solvatation, Form und Verteilung der hochmolekularen Partikel beeinflussen.

Allgemein ist Z um so kleiner, je stärker das interionische elektrische Feld im Dispersionsmittel ist. Die Wasserstoffionen nehmen keine Sonderstellung ein. Die pH-Abhängigkeit der Viskosität wird daher durch Zusatz von Neutralsalz oder beim Messen in Pufferlösungen stark vermindert.

Qualitativ kann der Einfluß von Elektrolytzusätzen auf die Viskosität kolloider Lösungen auch aus der Theorie von von Smoluchowski (183) und Krasny-Ergen (139) verstanden werden. In ihren Formeln für den elektro-viskosen Effekt erscheint neben dem Teilchenpotential auch die Leitfähigkeit des Dispersionsmittels. Bei der Erhöhung der Leitfähigkeit durch Elektrolytzusatz wird nach den theoretischen Formeln das ionale Viskositätsinkrement vermindert. Diese Verminderung wird auch beim Experiment beobachtet. Die Formeln gelten jedoch für hydrophile Kolloide, wie das Pektin, nicht quantitativ. So bestimmte Bull (104) für Eialbuminlösungen die Viskosität und Leitfähigkeit und die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im elektrischen Feld. Die theoretischen Formeln stimmten aber nicht einmal der Größenordnung nach. Hier wie allgemein bei der Viskosität hochmolekularer Elektrolytlösungen muß man sich zunächst mit empirischen Formeln begnügen.

Zum Unterschied von niedermolekularen Elektrolyten sind außerdem die Makromoleküle, wie die des heteropolaren Pektins, viel weniger stabil. Es muß möglichst verhindert werden, daß bei der Bereitung der Lösung oder während der Viskositätsmessung eine irreversible Molekülverkürzung eintritt.

b) Kettenlänge des Pektinmoleküls.

Nur ein Teil der Viskositätserscheinungen bei Pektinlösungen kann vom Elektrolytcharakter (ionaler Anteil nach Kern, 137) des Pektins aus erklärt werden. Für viskosimetrische Bestimmungen des *Molekulargewichtes* sollte zunächst der ionale Viskositätsfaktor genau bekannt und möglichst ausgeschaltet sein (durch Überführung in polymeranaloge, homöopolare Verbindungen oder durch Zusatz von niedermolekularen Elektrolyten im Überschuß oder durch viskosimetrische Messungen an nicht zu verdünnten, aber noch assoziatfreien Lösungen).

Die Verwendung von *Nitropektin, gelöst in Aceton, bietet keine besonderen Vorteile.*

Die *völlige Veresterung der Karboxylgruppen mit Methylalkohol* ist ohne Kettensprengung schwierig (Buston und Nanji, 15; Morell, Baur und Link, 60; Schneider und Bock, 35; Hinton, 38; Luckett und Smith, 52; Lüdtke und Felser, 54).

Die *Ausschaltung des elektro-viskosen Effektes* wässeriger Pektinlösungen macht wegen der großen Elektrolytempfindlichkeit, besonders der niederäquivalenten Pektine, Schwierigkeiten. Für relative Molekulargewichtsbestimmungen muß aber trotzdem wegen des großen Einflusses des Methoxylgehaltes auf die Viskosität möglichst mit völlig verseiften Pektaten gearbeitet werden.

Man mißt am besten die Viskosität von Pektatlösungen, bei denen eine möglichst geringe Assoziation zwischen den Partikeln stattfindet. Es scheinen sich dazu *Salze schwacher Basen* gut zu eignen : z. B. organischer Basen mit großen Kationen wie *Pyridin und Nikotin.* Das viskosimetrische Verhalten der Pyridinpektate erwies sich als relativ einfach. Es zeigt sich hier eine geringe Neigung zur Assoziation zwischen den Makromolekülen (geringer Anstieg von Z bei hohen Konzentrationen, geringer Temperaturkoeffizient von Z, geringe Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz). Dies kommt auch in der leichten und raschen Lösbarkeit von Pektin und Pektinsäure bei Zimmertemperatur in verdünnten wässerigen Pyridinlösungen zum Ausdruck. So sind z. B. auch die Pyridinsalze der Fettsäuren nach Staudinger (184) und Kremann (141) nicht als Doppelmoleküle gelöst.

Günstig wären vor allem möglichst schwach dissoziierte Pektate, da bei diesen durch geringe Verunreinigungen mit niedermolekularen Elektrolyten keine Viskositätsveränderungen zu erwarten sind. Dazu muß noch eine geeignetere Base zur Neutralisation der Pektinsäure gesucht werden (s. Stuewer und Olsen, 86).

Kern (136) beobachtete, daß Salze der Polyacrylsäure mit Aminen (Äthylendiamin, Tetramethyläthylendiamin) gut wasserlöslich und sehr schwach dissoziiert sind. Es eignen sich auch Ammoniumpektatlösungen,

eventuell auch Pektinlösungen, die z. B. durch Zusätze von Thioharnstoff (Snellmann und Säverborn, 80) oder Ammoniumoxalat dispergiert sind.

Allgemein kann ein *Anwachsen von Z mit der Kettenlänge des Pektinmolekels* beobachtet werden. Für wässerige Lösungen kennt man jedoch die Funktion, die diese beiden Größen verbindet, bisher nicht. Zu diesem Zwecke müßten an polymerhomologen Pektinen neben den Viskositätsmessungen noch — möglichst absolute — Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe einer anderen Methode vorgenommen werden.

Für Molekulargewichtsbestimmungen ist die *Polymolekularität* des Pektins stets zu berücksichtigen (Svedberg und Gralen, 87).

Es können gewöhnlich nur *mittlere Molekulargewichte* bestimmt werden. Je nach der Untersuchungsmethode handelt es sich aber dabei um verschiedene Mittelwerte; z. B. fallen bei den Viskositätsmessungen die hochpolymereren Fraktionen viel mehr ins Gewicht als bei osmotischen Messungen (z. B. Gee, 115). Die Bestimmung der Verteilungsfunktion der Molekülgrößen durch Fraktionierung ist schwierig. — Auch die genaue Form der anisodiametrischen Pektinmolekel ist noch nicht bekannt (Flexibilität, Verzweigungen).

Zur Abschätzung des Molekulargewichtes sind, abgesehen von den absoluten Z-Werten, auch die *Änderungen von Z als Funktion der Pektinkonzentration, der Temperatur und der Strömungsbedingungen* (Fließkurve) verwendbar. Die Variation von Z ist von der *Orientierung* der Molekel in der Fließrichtung und — vor allem in konzentrierteren Lösungen — von der *Assoziation der Makromoleküle* abhängig. Die polaren Gruppen des Pektins begünstigen eine Assoziation. Die Orientierung der Kettenmoleküle im Strömungsfeld und die Molkohäsion nehmen mit der Kettenlänge zu (Tabellen 37 und 38).

c) Äquivalentgewicht des Pektins.

Der Einfluß des Pektinäquivalentgewichtes auf die Viskosität wässeriger Lösungen ist noch nicht völlig geklärt. *Wasserlösliche Pektinate zeigen eine kontinuierliche Abnahme der Viskosität mit abnehmendem Äquivalentgewicht.* Daher läßt sich auch die alkalische Verseifung von Pektin in homogener Lösung sehr gut viskosimetrisch verfolgen.

Die Wasserstoff-Pektine zeigen jedoch, besonders bei Zusatz niedermolekularer Elektrolyte, *ein Minimum der Viskosität bei einem bestimmten Äquivalentgewicht* (z. B. bei 490 bei unseren Versuchen in Tabellen 32 und 33).

Die Aufladung des Pektinmolekels genügt nicht zur Erklärung; denn in diesem Falle sollte mit abnehmendem Äquivalentgewicht die Viskosität zunehmen, da der Gehalt an ionogenen Gruppen steigt. Die mit Methylalkohol veresterten Karboxylgruppen besitzen jedoch nach

unseren Messungen ein höheres positives Viskositätsinkrement als selbst die stark dissoziierten COONa-Gruppen.

Eventuell kann für die Assoziation, ähnlich wie bei Fettsäuren, der Platzwechsel von Wasserstoffatomen zwischen zwei Karboxylgruppen (Resonanzsystem) verantwortlich gemacht werden. (Wasserstoffbrücken nach Huggins, 131; und Astbury, 98.) Durch Veresterung der Karboxylgruppen werden allgemein die Nebenvalenzkräfte stark geschwächt. Mit fallendem Äquivalentgewicht des Pektins sollte danach die Assoziation zwischen den Pektinmolekeln größer werden, da mehr Karboxylgruppen vorhanden sind. Die Viskosität der Pektinlösung müßte entsprechend einen Anstieg mit fallendem Äquivalentgewicht aufweisen. Dies gilt nur für Pektine mit niedrigem Äquivalentgewicht, die bei weiterer Abnahme des Äquivalentgewichtes steigende Viskosität ihrer Lösungen und schließlich sehr geringe Wasserlöslichkeit zeigen. Nicht zu erklären ist jedoch von diesem Gesichtspunkt aus, daß Lösungen von Pektinen mittleren Äquivalentgewichtes bei zunehmender Veresterung stark zunehmende Viskosität besitzen; denn Mark (148) sagt z. B. : « on esterifying the group (COOH), the tendency to form molecular associations is completely lost... First, by steric screening, the effect of the dipole field of the COOH group is diminished and, in the absence of a mobile H atom, any quantum mechanical resonance effect is impossible. » Die Verhältnisse in wässeriger Lösung und die besonderen Eigenschaften der Methoxylgruppen sind also noch nicht bekannt.

In diesem Zusammenhang sind die Untersuchungen von Matula (149) an künstlich mit Methylalkohol verestertem Glutin zu erwähnen. Bei Lösungen der methylierten Produkte in verdünnter Salzsäure nimmt, ähnlich wie beim Pektin, im Laufe der Verseifung die Viskosität ab. Die Verseifung durch Alkali erfolgt auch hier bedeutend rascher als durch Wasserstoffionen. Matula schreibt : « Es ist bemerkenswert, daß der Ester eine höhere Reibung aufweist als das Verseifungsprodukt. »

Die Löslichkeit von linearen Makromolekülen nimmt oft durch die Einführung von Seitenketten, die die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen vermindern, zu. So unterscheidet sich der in verschiedenen organischen Flüssigkeiten lösliche Hydrokautschuk nur durch seitenständige Methylgruppen von den hochmolekularen, unlöslichen Paraffinen. Bei den hochpolymeren Kohlehydraten mit stark anisodiametrischen Kettenmolekülen ist die Wasserlöslichkeit oft durch die Veresterung oder Verätherung mit niedermolekularen Säuren oder Alkoholen bedingt.

Die Pektine hohen Äquivalentgewichtes — sie sind stark mit Methylalkohol verestert — sind leicht wasserlöslich und bilden hochviskose Lösungen in Wasser. Mit fallendem Äquivalentgewicht ist wahrscheinlich wegen der abnehmenden Solvatation die Viskosität der Lösungen geringer. Die Pektine sehr niedrigen Äquivalentgewichtes verdanken dagegen ihre hohe « Viskosität » der geringen Wasserlöslich-

keit, der starken Assoziation zwischen den Makromolekülen wegen Mangel an Seitenketten und der ausgeprägten Elektrolytempfindlichkeit. Völlig verseiftes Pektin ohne Methoxylgruppen — die Pektinsäure — ist bei genügend großem Polymerisationsgrad wasserunlöslich. Oft erhält man jedoch aus verdünnten Lösungen von Pektin nach völliger Verseifung mit Lauge und Ansäuern keine Ausfällung der gebildeten Pektinsäure. Bewirkt man aber eine Koagulation der Pektinsäure durch Zugabe von Alkohol, so kann jetzt die Pektinsäure nicht wieder in Wasser dispergiert werden.

Ein ähnliches Verhalten wie Pektine niedrigen Äquivalentgewichtes zeigt auch z. B. die Viskose während der Nachreife (Lottermoser und Wultsch, 146). Dabei findet eine allmähliche Verseifung der Sulfokarbonatgruppen unter Regeneration der Zellulose statt. Wegen der Wasserunlöslichkeit der Zellulose tritt auch hier bei der Nachreife zunächst eine Viskositätsvermehrung ein, ehe es zur Koagulation kommt. Das Molekulargewicht des Zellulosematerials verändert sich jedoch bei diesem Vorgang nicht, wie Viskositätsbestimmungen in Schweizers Reagens beweisen.

Die stark verseiften Pektine und die partiell hydrolysierten Viskosen stellen Sole geringer Stabilität dar. Nach Kruyt und Bungenberg de Jong ist die Ladung und Solvatation für die Stabilität von Solen wichtig. Hochmethoxylierte Pektine bilden auch bei geringer Aufladung wegen starker Solvatation stabile Sole, ähnlich wie Methylzellulose (Heymann, 126), die zwar ein Äther und nicht ein Ester wie Pektin ist. Bei den niederäquivalenten Pektinen genügt die Aufladung, im Gegensatz zum Natrium-Pektinat, nicht zur Aufrechterhaltung der Stabilität. Die starken interionischen Kräfte begünstigen das Unlöslichwerden. Bei höheren Elektrolytzusätzen sind auch die Lösungen der Alkalipektinate und -pektate wegen der starken Herabsetzung der Teilchenpotentiale nicht mehr beständig.

Die mechanischen Eigenschaften der Sole niederäquivalenter Pektine sind sehr kompliziert. Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz sind infolge Strukturbildungen besonders groß. Trotz der oft makroskopisch noch nicht sichtbaren Koagulation hat man es mit heterogenen Systemen zu tun. Bei den heterogenen Systemen spielt der Zeitfaktor bei den Viskositätsmessungen eine große Rolle. Hier darf kaum noch von Viskosität gesprochen werden.

d) Bedeutung anderer Untersuchungsmethoden neben viskosimetrischen Messungen.

Es braucht noch viel experimentelle Arbeit zur Erforschung des Lösungszustandes des Pektins. Dazu müssen neben Viskositätsbestimmungen noch andere Methoden herangezogen werden: *osmotische Messungen* (Henglein und Mitarbeiter, 35; Overbeck zit. bei Kern,

137), die *Strömungsdoppelbrechung* (Böhm, 11; Horn, 41; Snellmann und Säverborn, 80; Einsele zit. bei Henglein, 34), *chemische Endgruppenbestimmungen* (Morell, Baur und Link, 60; Ehrlich, 24; Kertesz, 47; Hübler, 43) usw.

Auch die Ausführung von *Fällungstitrationen,* die Jirgensons (132) mit Erfolg zur Ermittlung relativer Molekulargewichte verwendet hat, verspräche interessante Ergebnisse. Aber bei der Fällung des Pektins ist auch das Äquivalentgewicht von großem Einfluß. Auch hier müßte man wohl zum Vergleich stets mit Pektinen gleichen Äquivalentgewichtes arbeiten. Die Polymolekularität des Pektins wird die Schlußfolgerungen auch erschweren.

Das gleiche gilt für das Studium der wenig untersuchten *Quellfähigkeit* verschiedener Pektine. Stuewer (84) bestimmte die Wasseraufnahme verschiedener Pektinstoffe in Alkohol-Wasser-Mischungen. Ruge (74) beobachtete eine Quellungsförderung durch β-Indolylessigsäure.

Vor allem sind neben den viskosimetrischen Bestimmungen die die Technik interessierenden Eigenschaften, wie die *Geléefestigkeit,* zu messen. Die Literatur darüber ist sehr umfangreich (z. B. Baker, 2; Lüers und Lochmüller, 55; Fellers und Griffiths, 28; Spencer, 82; Glückmann, 30; Olsen, 69; Stuewer, Beach und Olsen, 85; Lampitt und Mooney, 50; Schneider und Bock, 77; Bennison und Norris, 5; Herzer, 36; Olsen, Stuewer, Fehlberg und Beach, 70; Hinton, 38). Der parallele Verlauf beider Eigenschaften ist vorläufig nur als eine Regel zu betrachten. Die zu prüfenden Pektine sollten zunächst rein (frei von Ballaststoffen) sein und sich nur in einer Eigenschaft (Molekulargewicht, Äquivalentgewicht oder Neutralisationsgrad) unterscheiden. Die Bestimmungsmethoden für die Gelierungseigenschaften müssen jedoch gewissen physikalischen Mindestanforderungen entsprechen. Es ist auch nicht immer einwandfrei, verschiedene Pektine unter den gleichen Bedingungen zu prüfen.

E. Zusammenfassung.

Nomenklatur der Pektinstoffe.

	Bezeichnung des Salzes	Chemische Charakterisierung
Pektinsäure .	Pektat	Polygalakturonsäure
Pektin . .	Pektinat	Partiell (oder total) mit Methylalkohol veresterte Polygalakturonsäure
Protopektin .	—	Wasserunlösliche, im pflanzlichen Gewebe in unbekannter Weise verankerte Pektinstoffe

Verschiedene Präparate von Pektinstoffen können sich im *Molekulargewicht, Äquivalentgewicht* und *Reinheitsgrad* unterscheiden und dementsprechend auch in ihren Eigenschaften. Diese sind weitgehend bei der Betrachtung des *Pektins als heteropolares Linearkolloid (hochpolymere, polyvalente Säure)* verständlich.

1. Potentiometrische Bestimmungen an wässerigen Pektinlösungen.

Das Pektin verhält sich ähnlich wie schwache, einbasische Säuren. Man erhält einfache Titrationskurven mit nur einem Wendepunkt. Alle Karboxylgruppen sind zugänglich und titrierbar. Die Titration eignet sich für analytische Zwecke (Bestimmung der Pektinkonzentration und des Äquivalentgewichtes).

Nach der Gleichung der klassischen Dissoziationstheorie für einbasische Säuren wurden die Dissoziationskonstanten berechnet. Sie erwiesen sich für Pektin als inkonstant und haben meist geringere Werte als die Dissoziationskonstante der Galakturonsäure (im Mittel $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ bei 18° C), dem Grundbaustein des Pektins. Deshalb wird von der scheinbaren Dissoziationskonstante K' des Pektins gesprochen. K' nimmt ab:

a) mit fallender Pektinkonzentration
b) mit fallendem Äquivalentgewicht des Pektins
c) mit dem Neutralisationsgrad des Pektins
d) bei fallendem Neutralsalzzusatz zum Pektin.

Der kinetische Faktor (Koppelung der dissoziierbaren Karboxyle im Linearkolloid) und der elektrostatische Faktor (interionische Kräfte zwischen den ionogenen Gruppen eines Makromoleküls) werden in ihren Wirkungen auf die Dissoziationsverhältnisse des Pektins diskutiert.

2. Verseifung des Pektins durch Laugen.

Das Pektin läßt sich partiell oder völlig verseifen. Die Verseifung in homogener, wässeriger Lösung wird untersucht. Zur Charakterisierung des Verseifungsverlaufes werden die Verseifungskonstanten nach den Gleichungen der klassischen Reaktionskinetik für Reaktionen zweiter Ordnung berechnet. V' nimmt mit der Zeit oder dem Verseifungsgrad stark ab und ist außerdem stark von den Konzentrationen der Reaktionspartner abhängig. Wiederum sind es die Ladungsverhältnisse der Makromoleküle, die die Abweichungen von dem Verhalten niedermolekularer Verbindungen bedingen.

3. Viskosität von Pektinstofflösungen.

Die Viskosität der Pektinlösungen wird durch die *Zähigkeitszahl Z,* den Quotienten aus der spezifischen Viskosität und dem Gehalt der Lösung an Milliäquivalenten Grundmolekül Pektinsäure in 100 ccm,

charakterisiert. Z ist für ein bestimmtes Pektin je nach den Meßbedingungen sehr variabel, es ist keine Materialkonstante. Stets ist zu berücksichtigen, daß leicht irreversible Veränderungen wegen der Labilität der Pektinmakromoleküle oder reversible Aggregations-Desaggregations-Erscheinungen auftreten, die die Viskosität der Lösungen stark verändern können.

Bei Lösungen von *Nitropektin in Aceton* ist Z sehr stark konzentrationsabhängig, besonders bei den Pektinen sehr hohen Molekulargewichtes. Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz sind hier ausgeprägt. Zur Abschätzung des relativen Molekulargewichtes bieten die Nitropektine keine besonderen Vorteile.

Die Viskosität wässeriger Pektinlösungen zeigt zum Teil ein ähnliches Verhalten wie die wässerigen Lösungen niedermolekularer Elektrolyte. Für Z bei *wässerigen Pektinlösungen* gilt:

a) Z steigt cet. par. mit der *Kettenlänge* des Pektins. Zur Bestimmung relativer Molekulargewichte müssen die Pektine bei gleichem Äquivalentgewicht, am einfachsten als völlig verseifte Pektate, verglichen werden.

b) Z steigt mit zunehmendem *Äquivalentgewicht* des Alkalipektinats und durchläuft bei den Pektinen mit steigendem Äquivalentgewicht ein Minimum. Die Methoxylgruppe fördert die Wasserlöslichkeit des Pektins, vermindert die Elektrolytempfindlichkeit und besitzt ein hohes Viskositätsinkrement.

c) Z steigt bei der *Neutralisation* des Pektins, wenn das gebildete Pektinat wasserlöslich ist. Bei Überschuß an starken Laugen nimmt Z wieder stark ab. Je schwächer die Base ist, desto geringer ist der Viskositätsabfall bei Basenüberschuß.

Bei Verwendung der schwachen Base *Pyridin* oder *Nikotin* bewirkt der Basenüberschuß keine Abnahme der Viskosität. Pyridinpektinat und Pyridinpektat eignen sich für vergleichende viskosimetrische Bestimmungen. Die Pektine und Pektinsäuren sind in verdünnten Pyridinlösungen schon in der Kälte leicht löslich. Das ganze Verhalten dieser Lösungen spricht für eine geringe Mizellbildung zwischen den Makromolekülen.

d) Durch Zusatz geringer Mengen von *Natriumchlorid* zu Lösungen von Pektin und seinen Salzen sinkt die Viskosität stark. Bei höheren Zusätzen nimmt Z für ein bestimmtes Präparat einen konstanten Wert an. Nur bei Pektinen niedrigen Äquivalentgewichtes treten bei größeren Zusätzen von Neutralsalz Sekundärreaktionen ein (Koagulation). Diese Strukturbildung bewirkt zunächst einen Anstieg der Viskosität, ehe der heterogene Charakter dieses Systems auch makroskopisch sichtbar wird.

e) Bei Zusatz von *Säuren* ändert sich die Viskosität ähnlich wie durch Natriumchlorid. Verschiedene Säuren erniedrigen die Vis-

kosität von Lösungen von Pektinen höheren Äquivalentgewichtes auf den gleichen Wert bei der gleichen Wasserstoffionenaktivität (pH).

f) Verwendet man als Dispersionsmittel des Pektins *wässerige Pufferlösungen,* so hat die Pufferkonzentration einen größeren Einfluß auf die Viskosität als der pH-Wert des Puffers. Konzentrierte Pufferlösungen fällen Pektine niederer Äquivalentgewichte aus, ebenfalls stark saure Pufferlösungen. Der Puffer bedingt durch Ausschaltung des elektro-viskosen Effektes eine Abnahme der Viskosität.

g) Z ist sehr stark von der *Pektinkonzentration* abhängig. Die Z-Kurve zeigt bei steigender Pektinkonzentration ein flaches Minimum. Der Anstieg bei starker Verdünnung ist durch vermehrte Dissoziation bedingt, bei zunehmender Konzentration durch Assoziation zwischen den Partikeln. Die Zunahme von Z bei der Verdünnung wird durch Elektrolytzusatz weitgehend verhindert.

Zum Schluß möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Pallmann, für sein stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen und für seine große Hilfsbereitschaft herzlich danken. Bei der Durchführung der Arbeit fand ich durch sein reges Verständnis und seine begeisternde Freude an wissenschaftlichen Problemen immer wieder neue und wertvolle Anregungen.

F. Literaturverzeichnis.

1. Literatur über Pektinstoffe.

1. Ahmann, C. F., and Hooker, H. D. Determination of Pectin. Ind. Eng. Chem. **18,** 412 (1926).
2. Baker, G. L. Jelly Strength of Pectin Jells. Ind. Eng. Chem. **18,** 89 (1926).
3. — and Kneeland, R. F. Cranberry Pectin Properties. Ind. Eng. Chem. **28,** 373 (1936).
4. Beaven, G. H., Jones, J. K. N., and Smith, F. Molecular Structure of Pectic Acid. J. Soc. Chem. Ind. **17,** 363 (1939).
5. Bennison, E. W., and Norris, F. W. Relation between Jelly Strength and Viscosity ... of Various Pectins. Biochem. J. **33,** 1443 (1939).
6. Bie, G. J. van der. Vergleichende Untersuchungen an einigen Handelspektinen. Chem. Weekblad **32,** 557 (1935).
7. Bock, H. Die Pektine. Ch. Z. **65,** 461 (1941).
8. — Polyuronide. Bamann-Myrbäck, Methoden der Fermentforschung **1,** 239 (1941).
9. — und Einsele, R. Aufbau und Molekülgröße des Flachspektins. J. pr. **155,** 225 (1940).
10. — Simmerl, J., und Josten, M. Nitrierung und Denitrierung von Pektinstoffen. J. pr. **158,** 8 (1941).

11. Boehm, G. Form und optische Eigenschaften von Pektinmolekülen. Archiv f. exp. Zellforschung **22,** 520 (1939).
12. Bonner, J. Some Colloidal Properties of the Pectins. Kon. Akad. van Wetenschappen **38,** 346 (1935).
13. — Chemistry and Physiology of the Pectins. Bot. Review **2,** 475 (1936).
14. Bungenberg de Jong, H. G., und Teunissen, P. H. Negative, nicht amphotere Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte. Koll. Beih. **47,** 254 (1938).
15. Buston, H. W., and Nanji, H. R. Preparation of Methylesters of Pectic Acid. Biochem. J. **26,** 2090 (1932).
16. Candlin, E. J., and Schryver, S. B. Investigations of the Cell-wall Substances of Plants. Proc. Roy. Soc. B. **103,** 365 (1928).
17. Carré, M. H., and Haynes, D. Estimation of Pectin as Calcium Pectate. Biochem. J. **16,** 60 (1922).
18. Claysen, D. H. F., Norris, F. W., and Schryver, S. B. Pectic Substances of Plants. Biochem. J. **15,** 644 (1921).
19. Department of Scientific and Industrial Research (Food Invest.), Fruit Pectins. Analyst **64,** 883 (1939).
20. Deuel, H. Pektin als hochmolekularer Elektrolyt. Mitt. **34,** 41 (1943).
21. Dwight, C. H., and Kersten, H. Viscosity of Sols Made from X-Irridated Apple Pectin. J. Physical Chem. **42,** 1167 (1938).
22. Ehrlich, F., Pektin. Klein, Handb. d. Pflanzenanalyse **III, 1,** 80 (1932).
23. — Pektin. Abderhalden, Handb. d. Biol. Arbeitsmeth. **I, 11 II,** 1503 (1936).
24. — Zur Kenntnis der Pektolase. Enzymologia **3,** 185 (1937).
25. Eichenberger, E. Artikel 254 der Schweiz. Lebensmittelverordnung im Lichte neuerer Pektinforschung. Mitt. **34,** 33 (1943).
26. Elwell, W. E., and Dehn, W. M. Pectic Content of Plant Materials. Plant Physiology **14,** 809 (1939).
27. Fellenberg, Th. von. Konstitution der Pektinkörper. Bioch. Z. **85,** 118 (1918).
28. Fellers, C. R., and Griffiths, F. P. Jelly Strength Measurements of Fruits Jellies by the Blom Gelometer. Ind. Eng. Chem. **20,** 857 (1928).
29. Gaponenkow, T. K. Reaktionen der Pektinstoffe mit Säuren. Ref. in C. **111,** 1023 (1940, II).
30. Glückmann, S. Zur Frage über die Entstehung der Pektingallerte ... Koll. Z. **55,** 64 (1931); **57,** 330 (1931); **60,** 52 (1932).
31. Haensel, R. Vergleichende chemische Untersuchungen in der Gruppe der Pektine. Diss. Breslau (1934).
32. Hardy, F. Extraction of Pectin ... Biochem. J. **18,** 283 (1924).
33. Haynes, D. Gelatination of Pectin in Solutions of the Alkalies and Alkaline Earths. Biochem. J. **8,** 553 (1914).
34. Henglein, F. A. Chemie und Technik der Pektine. Röhrs, Staudinger, Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe **2,** 1 (1942). München.
35. — Schneider, G. G., Ziervogel, M., Fritschi, U., und Bock, H. Veresterung von Pektinstoffen ... B. **69,** 309, 2530 und 2537 (1936); **70,** 1611 und 1617 (1937); **71,** 1353 (1938).
36. Herzer, A. Gelierkraftbestimmung von Pektinpulvern. Ch. Z. **63,** 463 (1939).
37. Hinton, C. L. Fruit Pectins. London und New York (1939). Ref. in Analyst **64,** 883 (1939).
38. — The Quantitative Basis of Pectin Jelly Formation in Relation to pH Conditions. Biochem. J. **34,** 1211 (1940).

39. Hirst, E.L. Recent Progress in the Chemistry of the Pectic Materials and Plant Gums. Soc. 70 (1942).
40. — Jones, J.K.N., and Beaven, G.H. Pectic Substances. Soc. 496 (1938); 452 (1939).
41. Horn, J.T. Darstellung und Eigenschaften der Pektinsäure. Diss. Bern (1940).
42. Huber, F.W. Pectic Substances and Process of Making the Same. U.S. Pat. 1 410 920 (1922).
43. Hübler, E. Untersuchungen über Pektin. Diss. Heidelberg (1940).
44. Joseph, G.H. A Note Concerning Ion Adsorption by Pectin. J. Physical Chem. **44,** 409 (1940).
45. Joslyn, M.A., and Sedky, A. The Relative Rate of Destruction of Pectin in Macerates of Various Citrus Fruits. Plant Physiology **15,** 675 (1940).
46. Kertesz, Z.I. Pectic Enzymes. Erg. d. Enzymforschung **5,** 233 (1936).
47. — Pectic Enzymes IV. Am. Soc. **61,** 2544 (1939).
48. Kortschak, P. Citrates and the Viscosity of Pectin Solutions... Am. Soc. **61,** 681 and 2313 (1939).
49. Kudrjasewa, M.A., und Artenjewa, M.N. Gelierungsvermögen des Pektins. Ref. in Koll. Z. **87,** 231 (1939).
50. Lampitt, L.H., and Mooney, R.W. Pectin Gels. J. Soc. Chem. Ind. **54,** 290 (1937).
51. Levene, P.A., Meyer, G.M., and Kuna, M. Pectic Acid. Science **89,** 370 (1939).
52. Luckett, S., and Smith, F. Constitution of Pectic Acid. Soc. 1106, 1114 and 1506 (1940).
53. Lüdtke, M. Pektinstoffe des Holzes. Holz **5,** 338 (1942).
54. — und Felser, H. Zur Kenntnis der Pektinstoffe. (Flachspektin). A. **549,** 1 (1941).
55. Lüers, H., und Lochmüller, K. Messung der Gelierkraft von Fruchtpektinen. Koll. Z. **42,** 154 (1927).
56. Malsch, L. Viskosität von Pektinlösungen und ihre Beziehung zur Gelierkraft. Bioch. Z. **309,** 283 (1941).
57. Mehlitz, A. Pektinstoffe. Koll. Z. **41,** 130 (1927).
58. — Filtrationsenzyme. Bamann-Myrbäck, Methoden der Fermentforschung **3,** 2865 (1941).
59. Meyer, K.H. Die hochpolymeren Verbindungen. Leipzig (1940). Über Pektin S. 342.
60. Morell, S., Baur, L., and Link, K.P. Methylglycosides of the Naturally Occuring Hexuronic Acids. J. Biol. Chem. **105,** 1 (1934).
61. Myers, P.B., and Baker, G.L. Fruit Jellies. Univ. Delaware. Agr. Exp. Stat. Bull. **168** (1931).
62. Nanji, D.R., and Norman, A.G. Studies in Pectin. (De-esterification.) J. Soc. Chem. Ind. **15,** 337 (1926).
63. Norman, A.G. The Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides, Lignin etc. Oxford (1937).
64. — and Martin, J.T. Hydrolysis of Pectin. Biochem. J. **24,** 649 (1930).
65. Norris, F.W., and Schryver, S.B. Nature of Pectinogen and its Relation to Pectic Acid. Biochem. J. **19,** 676 (1925).
66. Officinal and Tentative Methods of the Assoc. of Offic. Agr. Chemists. New York p. 340 (1940).
67. Ohn, A. Viscosity of Pectin Sols. Ind. Eng. Chem. **18,** 1295 (1926); **22,** 635 (1930).
68. Olsen, A.O. Pectin Studies. Ind. Eng. Chem. **25,** 699 (1933).
69. — General Theory of Pectin Jelly Formation. J. Physical Chem. **38,** 919 (1934).

70. Olsen, A. O., Stuewer, R. F., Fehlberg, E. R., and Beach, N. M. Pectin Studies. Ing. Eng. Chem. **31,** 1015 (1939).
71. Ono, S. Chemical Studies on Pectic Acid. Bull. School of Agr. and For. Taihoku Imp. Univ. **1,** 1 (1940).
72. Pitman, G. A., and Cruess, W. V. Hydrolysis of Pectin by Various Microorganisms. Ind. Eng. Chem. **21,** 1292 (1929).
73. Ripa, R. Die Pektinstoffe. Braunschweig (1937).
74. Ruge, U. Alterungserscheinungen in der Intermizellarsubstanz junger, strekkungsfähiger Membranen. Planta **27,** 436 (1937).
75. Säverborn, S. Sedimentations- und Diffusionsmessungen an Pektinstoffen. Koll. Z. **90,** 41 (1940).
76. Sauer, E., und Sanzenbacher, K. Pektin als Schutzkolloid. Koll. Z. **79,** 55 (1937).
77. Schneider, G. G., und Bock, H. Bestimmung der Pektinstoffe. Z. angew. Ch. **51,** 94 (1938).
78. Sloep, A. C. Pektinstoffe. Diss. Delft (1928).
79. — Die wissenschaftlichen Grundlagen zur Standardisierung der Pektinanalyse. 5. Congr. Internat. Techn. et Chim. des Ind. Agr. Schéveningue 141 (1937).
80. Snellmann, O. und Säverborn, S. Strömungsdoppelbrechung bei einigen Pektinen. Koll. Beih. **52,** 467 (1941).
81. Sookne, A. M., and Harris, M. The Acidic Properties of Cotton. Ref. in Chem. Abstracts **34,** 6085 (1940).
82. Spencer, G. Formation of Pectin Jellies by Sugar. J. Physical Chem. **33,** 1987 (1929).
83. Strepkov, S. M. Mikroanalyse der Kohlehydrate in Pflanzenstoffen. Z. anal. Ch. **111,** 57 (1938).
84. Stuewer, R. F. Hydration and Physico-Chemical Properties of Pectin and its Derivates. J. Physical Chem. **42,** 305 (1938).
85. — Beach, N. M., and Olsen, A. O. Pectin Studies. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6,** 143 (1934).
86. — and Olsen, A. O. Pectin Studies. J. Am. Pharm. Assoc. **29,** 303 (1940).
87. Svedberg, T., and Gralen, N. Carbohydrates of Well Defined Molecular Weight in Plant Juices. Nature **142,** 261 (1938).
88. Täufel, K. Aufgaben der Pektinforschung im Dienste der Technologie der Obstverwertung. Die Obst- und Gemüseverwertungsindustrie **27,** 221 (1940).
89. — und Bock, H. Zur Analytik des Pektins. Vorratspflege und Lebensmittelforschung **3,** 107 (1940).
90. Tutin, F. Behaviour of Pectin towards Alkalies and Pectase. Biochem. J. **15,** 494 (1921).
91. Wendelmuth, G. Gelierfähigkeit von Obstsäften und Pektinlösungen. Koll. Beih. **19,** 115 (1924).
92. Whistler, R. L., Martin, A. R., and Harris, M. Pectic Substance in Cotton... Nat. Bur. Standards. Research Paper 1299. **24,** 555 (1940).
93. Wilson, C. P. Relation of Chemistry to the Citrus Products Industry. Ind. Eng. Chem. **20,** 1302 (1928).
94. Ziegelmayer, W. Ein Beitrag zur « Gelierung der Obstsäfte ». Koll. Z. **52,** 243 (1930).

2. Übrige Literatur.

95. Abel, E. Z. physikal. Ch. **56,** 558 (1906).
96. Amy, L. Ann. chim. **2,** 287 (1934).
97. Appleby, M. P. Soc. **97,** 2000 (1910).
98. Astbury, W. T. Faraday **36,** 871 (1940).

99. Auerbach, F., und Smolczyk, E. Z. physikal. Ch. **110,** 65 (1924).
100. Barr, G. A Monograph of Viscometry. Oxford (1931).
101. Bjerrum, N. Erg. exakten Naturw. **5,** 125 (1926).
102. Briggs, D. R. J. Physical Chem. **38,** 867 (1934).
103. Brown, C. J., and Houghton, A. A. J. Soc. Chem. Ind. **60,** 255 (1941).
104. Bull, H. B. Faraday **36,** 80 (1940).
105. Busse, W. F. Coll. Symp. Monogr. **10,** 14 (1932).
106. Chacravarti, A. S., and Prasad, B. Faraday **36,** 557 (1940).
107. Clark, W. M. Determination of Hydrogen Ions. Baltimore (1928).
108. Cox, W. M., and Wolfenden, J. H. Proc. Roy. Soc. A. **145,** 475 (1934).
109. Eggert, J. Lehrbuch d. physik. Chemie. Leipzig (1941), 5. Aufl.
110. Eirich, F., and Simha, R. J. Chem. Phys. **7,** 116 (1939).
111. Ettisch, G., und Schulz, G. Bioch. Z. **239,** 48 (1931).
112. Falkenhagen, H. Elektrolyte. Leipzig (1932).
113. First and Second Report on Viscosity and Plasticity. Amsterdam (1939 and 1938).
114. Fischbeck, K., und Eimer, F. Z. El. Ch. **44,** 845 (1938).
115. Gee, G. Faraday **36,** 1162 (1940).
116. Goodeve, C. F. Faraday **35,** 342 (1939).
117. Grüneisen, E. Wiss. Abh. d. phys.-techn. Reichsanstalt **4,** 239 (1908).
118. Güntelberg, E. und Schiödt, E. Z. physikal. Ch. A. **135,** 393 (1928).
119. Halban, H., von, und Seiler, M. Helv. **21,** 385 (1938).
120. Harms, H. Z. physikal. Ch. B. **44,** 14 (1939).
121. Hartley, G. S. Faraday **31,** 31 (1935).
122. — Am. Soc. **58,** 2347 (1936).
123. — and Roe, J. W. Faraday **36,** 101 (1940).
124. Hatschek, E. Die Viskosität der Flüssigkeiten. Dresden (1929).
125. Heidelberger, M., and Kendall, F. E. J. Biol. Chem. **95,** 127 (1932).
126. Heymann, E. Faraday **31,** 846 (1935).
127. — and Rabinov, G. J. Physical Chem. **45,** 1143 (1941).
128. Höppler, F. Z. techn. Physik **14,** 165 (1933).
129. Hollemann, L. W. J., und Bungenberg de Jong, H. G. Koll. Beih. **46,** 113 (1937).
130. Houwink, R. Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Dresden (1938).
131. Huggins, M. L. J. Org. Chem. **1,** 407 (1936).
132. Jirgensons, B. J. pr. **159,** 303 (1941).
133. Jones, G., and Christian, S. M. Am. Soc. **59,** 485 (1939).
134. — and Dole, M. Am. Soc. **51,** 2950 (1929).
135. Kern, W. Z. physikal. Ch. A. **181,** 249 (1938).
136. — Z. angew. Ch. **51,** 566 (1938).
137. — Bioch. Z. **301,** 338 (1939).
138. — und Brenneisen, E. J. pr. **159,** 193 (1941).
139. Krasny-Ergen, W. Koll. Z. **74,** 172 (1936).
140. Kremann, R. Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe. Handb. d. allg. Ch. Bd. V (1928).
141. — Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Dresden (1937).
142. Kuhn, W. Z. angew. Ch. **49,** 858 (1936).
143. Larsson, E., und Adell, B. Z. physikal. Ch. A. **156,** 352 (1931); **157,** 342 (1931).
144. Lewis, G. N. Am. Soc. **34,** 1631 (1912).
145. Lottermoser, A., und Püschel, F. Koll. Z. **63,** 175 (1933).
146. — und Wultsch, F. Koll. Z. **83,** 180 (1938).

147. Lunde, G., Heen, E., und Oey, E. Koll. Z. **83,** 196 (1938).
148. Mark, H. Physical Chemistry of High Polymeric Systems. New York (1940).
149. Matula, J. Bioch. Z. **300,** 284 (1939).
150. Maxwell, W. R., and Partington, J. R. Faraday **31,** 922 (1935).
151. McBain, J. W., and Betz, M. D. Am. Soc. **57,** 1905 (1935).
152. Meyer, K. H., und Wyk, A. van der. Koll. Z. **76,** 278 (1936).
153. Mukherjee, J. N., Mittra, R. P., and Mukherjee, S. Trans. Nat. Inst. Sci. India **1,** 227 (1937).
154. Neale, S. M., and Stringfellow, W. A. Faraday **33,** 881 (1937).
155. Nernst, W. Theoretische Chemie. Stuttgart (1921).
156. Nitschmann, H., und Guggisberg, H. Helv. **24,** 434 und 574 (1941).
157. Oakley, H. B. Faraday **33,** 372 (1937).
158. Ostwald, Wo., and Stuart, W. W. Koll. Z. **79,** 49 (1937).
159. Pallmann, H. Koll. Beih. **30,** 334 (1930).
160. Pauli, W. Helv. **24,** 1253 (1941).
161. — Kölbl, W., und Linsker, A. Koll. Z. **79,** 273 (1937).
162. — und Palmrich, L. Koll. Z. **79,** 63 (1937).
163. — und Palmrich, L. Koll. Z. **79,** 175 (1937).
164. — und Ripper, E. Koll. Z. **62,** 162 (1933).
165. — und Sternbach, L. Koll. Z. **84,** 291 (1938).
166. — und Sternbach, L. Helv. **24,** 317 (1941).
167. — und Valko, E. Elektrochemie der Kolloide. Wien (1929).
168. Philippoff, W. Die Viskosität der Kolloide. Dresden (1942).
169. Powell, R. E., Clark, C. R., and Eyring, H. J. Chem. Phys. **9,** 268 (1941).
170. Rabinovitch, A. J., and Kargin, V. A. Faraday **31,** 50 (1935).
171. — and Laskin, E. Z. physikal. Ch. **134,** 387 (1928).
172. Reyher, R. Z. physikal. Ch. **2,** 744 (1888).
173. Rietz, C. du. Ionenbindungsvermögen fester Stoffe. Diss. Stockholm (1938).
174. Robinson, J. R. Proc. Roy. Soc. A. **170,** 519 (1939).
175. Rubry, C. E., and Kawai, J. Am. Soc. **48,** 1119 (1926).
176. Scheele, W. Koll. Beih. **46,** 368 (1937).
177. Schulz, G. V., und Blaschke, F. J. pr. **158,** 130 (1941).
178. — und Ettisch, G. Z. physikal. Ch. A. **164,** 97 (1933).
179. Scott Blair, G. W. Einführung in die technische Fließkunde. Dresden (1940).
180. Seki, K. Ref. in Chem. Abstracts **34,** 619 (1940).
181. Simms, H. S. J. Physical Chem. **32,** 1121 and 1495 (1928).
182. Skrabal, A. Homogenkinetik. Dresden (1941).
183. Smoluchowski, M. von. Koll. Z. **18,** 190 (1916).
184. Staudinger, H. Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin (1932).
185. — Organische Kolloidchemie. Braunschweig (1940).
186. — Ch. Z. **66,** 380 (1942).
187. — und Kohlschütter, H. W. B. **64,** 2091 (1931).
188. — und Zapf, F. J. pr. **157,** 1 (1941).
189. Taft, R., and Malm, L. E. J. Physical Chem. **35,** 874 (1931).
190. Thomas, A. W. and Murray, H. A. J. Physical Chem. **32,** 676 (1928).
191. Valko, E. Koll. Z. **51,** 130 (1930).
192. Wannow, H. A. Koll. Z. **102,** 29 (1943).

Lebenslauf.

Ich, Hans Erwin Deuel, von Geroldswil (Kanton Zürich), wurde am 4. Mai 1916 in Leipzig geboren. Daselbst besuchte ich während drei Jahren die Vorschule und während neun Jahren das humanistische König-Albert-Gymnasium, das ich im Frühjahr 1934 nach bestandener Maturitätsprüfung verließ. Darauf studierte ich während des Sommersemesters 1934 an der medizinischen Fakultät der Universität Zürich. Im Sommer des gleichen Jahres legte ich die Ergänzungsprüfungen für die Eidgenössische Maturität ab. Im Herbst 1934 schrieb ich mich an der Landwirtschaftlichen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, ein. Ich unterbrach das Studium vom Herbst 1936 bis Herbst 1937 und arbeitete während dieses Jahres auf einem größeren Gute der welschen Schweiz (Essertines-sur-Rolle) als Praktikant. Im Frühjahr 1939 erwarb ich das Diplom der Eidgenössischen Technischen Hochschule als Ingenieur-Agronom. Seit April 1939 arbeite ich am Agrikulturchemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule (Vorstand: Herr Prof. Dr. H. Pallmann), wo auch die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.